

Laboratorioiden välinen vertailu 9/2006

**Liukoisuus- ja myrkyllisyystestit jätteiden
kaatopaikkakelpoisuuden arvioimisessa**

**Irma Mäkinen, Kati Vaajasaari, Anneli Joutti, Kirsti Kalevi,
Olli Järvinen, Timo Sara-Aho, Maija Laurikkala, Eija Schultz,
Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas**

Laboratorioiden välinen vertailu 9/2006

**Liukoisuus- ja myrkyllisyystestit jätteiden
kaatopaikkakelpoisuuden arvioimisessa**

**Irma Mäkinen, Kati Vaajasaari¹⁾, Anneli Joutti, Kirsti Kalevi,
Olli Järvinen, Timo Sara-Aho, Maija Laurikkala²⁾, Eija
Schultz, Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas**

¹⁾ **Golder Associates Oy, Tampere**

²⁾ **Pirkanmaan ympäristökeskus, Tampere**



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 15 | 2007
Suomen ympäristökeskus

Pätevyyskokeen järjestää:
Suomen ympäristökeskus (SYKE), Laboratorio
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
puh. 020 490 123, faksi 020 490 2890

Julkaisu on saatavana myös internetistä:
www.ymparisto.fi/julkaisut

Edita Prima Oy, Helsinki 2007

ISBN 978-952-11-11-2683-3 (nid.)
ISBN 978-952-11-2684-0 (PDF)
ISSN 1796-1718 (pain.)
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	5
2	TOTEUTUS	5
2.1	Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt	5
2.2	Osallistujat	6
2.3	Näytte	6
2.3.1	Näytteen valmistus ja toimitus	6
2.3.2	Näytteiden testaaminen	6
2.3.2.1	Näytteen esitestaus	6
2.3.2.2	Näytteiden homogeenisuus	6
2.3.2.3	Näytteiden säilyvyys	7
2.4	Laboratorioilta saatu palaute	7
2.5	Menetelmät	7
2.5.1	Ravistelutestien kuvaus	7
2.5.2	Eroavuudet testien suorituksessa	8
2.6	Tulosten käsittely	9
2.6.1	Harha-arvotestit	9
2.6.2	Vertailuarvon asettaminen ja sen mittausepävarmuus	9
2.6.3	Kokonaishajonnalle asetettu tavoitearvo	9
2.6.4	z-arvo	12
3	TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	12
3.1	Tulosten hajonta	12
3.1.1	1-vaiheinen ravistelutesti	12
3.1.2	2-vaiheinen ravistelutesti	13
3.2	Tulosten arviointi	14
3.2.1	1-vaiheinen ravistelutesti	14
3.2.1.1	Metallimääritykset	14
3.2.1.2	Cl ⁻ , γ_{25} -, DOC-, SO ₄ ⁻ ja pH-määritykset	15
3.2.1.3	RET-testi	16
3.2.1.4	Valobakteeritesti	17
3.2.2	2-vaiheinen ravistelutesti	17
3.2.2.1	Metallimääritykset	17
3.2.2.2	Cl ⁻ , γ_{25} -, DOC-, SO ₄ ⁻ ja pH-määritykset	17
3.2.3	1-vaiheisen ja 2-vaiheisen ravistelutestien tulosten vertailu	18
4	TÄRKEIMMÄT TULOKSIIN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT	20
5	LABORATORIOIDEN Pätevyyden ARVIOINTI	21
6	YHTEENVETO	23
7	SUMMARY	24
	KIRJALLISUUS	25

LIITTEET

Liite 1	Pätevyyskokeeseen 9/2006 osallistuneet laboratoriot	27
Liite 2	Näytteen soveltuvuustestauksen tulokset	28
Liite 3	Näytteen homogeenisuuden testaus	29
Liite 4	Laboratorioilta saatu palaute	33
Liite 5	Menetelmät	34
Liite 6	Tulosten välisiä eroja eri näytteissä	37
Liite 7	Vertailuarvon määrittäminen ja sen mittausepävarmuus	38
Liite 8	Tuloksissa esiintyviä käsitteitä	40
Liite 9	Laboratoriokohtaiset tulokset	43
Liite 10	Laboratorioiden tulokset graafisesti esitettynä	57
Liite 11	Yhteenvedo z-arvoista	78

KUVAILULEHTI	79
DOCUMENTATION PAGE	80
PRESENTATIONS BLAD	81

1 Johdanto

Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti syksyllä 2006 vertailun liukoisuus- ja myrkyllisyystestejä varten jätteenäytteen kaatopaikkakelpoisuuden arvioimiseksi.

Testausnäytteeksi valittiin pääasiassa epäorgaanisia yhdisteitä sisältävä jätteenpoltosta syntynyt tuhka, joka sisälsi myös savukaasun puhdistuksesta syntyviä pölyjä. Vertailussa liukoisuustestimenetelminä olivat 1-vaiheinen ravistelutesti (L/S 10, SFS-EN 12457-2) [1] ja 2-vaiheinen ravistelutesti (L/S2 ja L/S10, SFS-EN 12457-3) [2]. Ravistelutestiuutteista määritettiin metallit (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb ja Zn) sekä kloridi (Cl), sulfaatti (SO₄), liuennut orgaaninen kokonaishiili (DOC), pH ja sähköjohtavuus. Lisäksi osallistujilla oli mahdollisuus määrittää uutteista myrkyllisyys normaalisti käyttämällään ja näytteelle sopivalla menetelmällä. Osallistujille annettiin mahdollisuus toimittaa 1-vaiheisen testin uutetta järjestäjälle, joista SYKEssä tehtiin metallit ja myrkyllisyys RET-testillä (*reverse electron transport*) [3].

Osallistujilla oli mahdollisuus määrittää jätteenäytteestä myös liukoisuus kolonni- eli läpivirtaustestillä (esim. CEN TS 14405). Vain neljä osallistujaa toimitti ko. testiä koskeneet tulokset. Testistä on toimitettu tulokset erikseen, joita ei esitetä tässä raportissa osallistujien vähäisen lukumäärän vuoksi.

Kaatopaikkakelpoisuuskriteerien (Vna 202/2006) mukaisesti ravistelutestimenetelmää käytetään laadunvalvontatestinä ja tietyissä poikkeustapauksissa sitä voidaan käyttää myös pienempien jätevirtojen perusmäärittelytestinä [4]. Ensisijaisena perusmäärittelymenetelmänä käytetään kolonni- eli läpivirtaustestiä (TS 14405) ja laadunvalvontaan ensisijainen testimenetelmä on 2-vaiheinen ravistelutesti (Vna 202/2006).

Vertailun järjestämisessä on noudatettu ISO/IEC Guide 43-1 mukaisia suosituksia [5], ILACin pätevyyskokeiden järjestäjille antamia ohjeita [6], ISO:n ohjeluonnosta vertailun tulosten tilastollista käsitteilyä varten [7] ja IUPACin ohjeluonnosta pätevyyskokeiden järjestämiseksi [8]. SYKE:n laboratorio on akkreditoitu pätevyyskokeiden järjestäjänä, mutta ei tätä vertailua koskevalla alueella.

2 Toteutus

2.1 Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt

Pätevyyskokeen järjesti Suomen ympäristökeskuksen laboratorio, jonka yhteystiedot ovat:

osoite	Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
puh.	+ 358 20 490 123
telekopio	+358 20 490 2890
sähköposti	etunimi.sukunimi@ymparisto.fi

Pätevyyskokeen järjestämisen vastuuhenkilöt olivat:

Irma Mäkinen	koordinaattori
Kati Vaajasaari	liukoisuustestin asiantuntija
Anneli Joutti	liukoisuustestin asiantuntija
Kirsti Kalevi	sedigrafimääritys
Olli Järvinen	analytiikan asiantuntija: metallimääritykset (FAAS, GAAS, ICP-MS)
Keijo Tervonen	tekninen assistentti
Markku Ilmakunnas	pätevyyskoelaborantti
Timo Sara-Aho	analytiikan asiantuntija: metallimääritykset (ICP-OES)

Eija Schulltz	analytiikan asiantuntija (RET-testi)
Raija Ivalo ¹⁾	näytteen esitestaus
Maija Laurikkala ¹⁾	näytteen esitestaus
	¹⁾ Pirkanmaan ympäristökeskus, Tampere.

2.2 Osallistujat

Vertailuun osallistui yhteensä 17 laboratoriota, joista yksi osallistuja oli Ruotsista.

Yksi laboratorioista (lab 17) toimitti vain 1-vaiheisen testin näytteen järjestäjälle metallien analysoimista varten. Vertailuun osallistuneet laboratoriot on esitetty liitteessä 1.

2.3 Näyte

2.3.1 Näytteen valmistus ja toimitus

Testinäyte oli jätteenpoltosta syntyvää tuhkaa, joka sisälsi myös savukaasunpuhdistuksesta syntyviä pölyjä. Näyte oli raekooltaan < 300 µm (sedigrafiajo: läpäisyprosentti keskimäärin 98,2 %, liite 3). Näyte ilmakei-
vatiin, homogenisoitiin ja jaettiin tärysytimellä varustetulla jakajalla 24 astiaan (noin 1000 g/astia). Näytteen kuiva-ainepitoisuus oli 98,5 %, pH-arvo 6,0, sähkönjohtavuus 11 000 mS/m ja TOC-pitoisuus 11 g/kg.

Näyte lähetettiin laboratorioille 24.10.2006.

Tulokset pyydettiin palauttamaan 29.11.2006 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin laboratorioille viikolla 49 (2006).

Tulokset pyydettiin koodaamaan seuraavilla tunnuksilla testistä riippuen:

Koodi	Testi
R1	1-vaiheinen ravistelutesti (metallien määrittäminen osallistujan laboratoriossa)
R12	1-vaiheinen ravistelutesti (metallien määrittäminen SYKE:ssä)
R21	2-vaiheinen ravistelutesti (L/S 2)
R22	2-vaiheinen ravistelutesti (L/S 8)
R13	RET-testi (1-vaiheinen ravistelutesti, määrittäminen SYKE:ssä)

2.3.2 Näytteiden testaaminen

2.3.2.1 Näytteen esitestaus

Näytteen soveltuvuutta ko. vertailuun testattiin tekemällä siitä ravistelutestit ja kolonnitesti sekä vertailukohtana olevat uuteanalyysit. (liite 2). Ravistelutestin uutteen akuuttia myrkyllisyyttä testattiin valobakteeritestillä ja RET-testillä. Näyte todettiin vertailuun soveltuvaksi.

2.3.2.2 Näytteiden homogeenisuus

Näytteen homogeenisuus testattiin sedigrafimittauksen avulla kuudesta astiasta kahtena rinnakkaismittauksena (liite 3). Testauksen yhteydessä mitattiin myös humuspitoisuus eri astioissa ja se oli 4,6 – 5,1 %.

Sedigrafimittauksen tulosten perusteella näytettä voitiin pitää raekooltaan tasalaatuisena. Ero läpäisyprosentissa eri pullojen välillä oli raekoossa 300-20 µm nolla tai enintään 0,4 –läpäisyprosenttia ja raekoossa ≤ 10 µm enintään 1,4 läpäisyprosenttia.

Homogeenisuutta testattiin myös määrittämällä kuudesta eri näyteastiaan jaetusta jätenäytteestä metallien (7 kpl) kokonaispitoisuudet (liite 3). Hajonta näytteen metallipitoisuuksissa eri pulloista määritettynä oli enintään 1 % lukuun ottamatta kadmiumia ja antimonia, joille se oli 1,4 %. Näytettä voitiin pitää metallitulos-tenkin perusteella tasalaatuisena. Metallien kokonaispitoisuuksia ei alkuperäisestä näytteestä pyydetty määrittämään, joten niiden tuloksille ei asetettu kriteeriä.

Kolmesta näyteastiasta tehtiin homogeenisuustestauksen yhteydessä 1-vaiheinen ravistelutesti ja homogeenisuus varmistettiin ravistelutestin uutteen metallimääritysten avulla (liite 3). Hajonta eri pulloista tehtyjen uutteen pitoisuuksissa oli enintään 2,9 % lukuun ottamatta pitoisuudeltaan pienintä metallia kadmiumia, jolle se oli 7,7 %.

2.2.2.3 Näytteiden säilyvyys

Näytteiden säilyvyyttä ei testattu. Näyte säilytettiin jääkaappilämpötilassa ennen näytteiden esikäsittelyä ja jakamista. Koska näyte sisälsi pääsääntöisesti epäorgaanisia yhdisteitä, ei säilyvyyden testaamista pidetty tarpeellisenä.

2.4 Laboratorioilta saatu palaute

Laboratorioiden toimittamat palautteet on luetteloitu liitteessä 4. Palautteet liittyivät näytteen ominaisuuksiin, analytiikkaan mahdollisesti vaikuttaviin tekijöihin, laboratorion käyttämään menetelmään ja laboratorion omiin tuloksiin.

2.5 Menetelmät

2.5.1 Ravistelutestien kuvaus

Vertailuun osallistuneiden laboratorioiden käyttämät menetelmät on esitetty liitteessä 5. (ravistelu-menetelmät, mittaamenetelmät ja RET-testi). Osallistujat määrittivät myrkyllisyyden valobakteeri-testillä.

Osallistujien ilmoituksen mukaan noudatettiin [1 ja 2] ohjeita SFS-EN 12457-2 (1-vaiheinen ravistelutesti) ja SFS-EN 12457-3 (2-vaiheinen ravistelutesti).

Ravistelutesti on menetelmä, jolla selvitetään ravistelun avulla uuttonesteseen jätteestä liukenevien aineiden määrä. Vertailukohtana olevassa yksivaiheisessa ravistelutestissä (SFS-EN-12457-2) jätenäytettä punnitaan veteen L/S-suhteessa 10:1 ja seosta ravistellaan 24 h pyörittämällä. Testin jälkeen neste suodatetaan kiinteästä jätenäytteestä erilleen ja talteen otettu suodos analysoidaan.

Kaksivaiheisessa ravistelutestimenetelmässä (SFS-EN-12457-3) jätteen ja veden suhde ensimmäisessä vaiheessa on L/S 2:1. Seosta ravistellaan vastaavalla tavalla kuin 1-vaiheisessä testissä, mutta ravisteluun käytetty aika on 6 h. Tämän jälkeen seos suodatetaan ja talteen otetun nesteen määrä mitataan ja suodos analysoidaan. Testiä jatketaan saman jätenäytteen ja tuoreen veden seossuhteella (L/S) 8:1 ravistelemalla seosta 18 h. Tämän jälkeen neste suodatetaan jätenäytteestä ja suodoksesta analysoidaan tutkittavat kompo-

nenetit. Testin tulokset ilmoitetaan liuenneena määränä (mg/kg) suodosten pitoisuuksista laskettuna tutkittua jätenäytteen kuivapainoa kohti. Kaksivaiheisen testin tulos ilmoitetaan L/S-suhteen 2 liuenneena määränä sekä kumulatiivisena määränä suhteessa (L/S)10.

2.5.2 Eroavuudet testien suorituksessa

Osallistujien käytännöissä ravistelutestien suorittamisessa oli mm. seuraavia eroavaisuuksia (liite 5).

- Testissä käytetty näytemäärä vaihteli; osa laboratorioista käytti puolta ja osa laboratorioista kaksinkertaista jätenäytemäärää standardissa SFS-EN-12457 ohjeistetusta jätemäärästä
- Ravistelutapa vaihteli; 14 laboratorioita käytti pyörivää ravistelulaitetta ja vain kaksi laboratorioita (lab 2 ja lab 14) käyttivät tasoravistelijaa. Selvin ero havaittiin ravistelu-nopeudessa; maksimiravistelunopeus laboratorioiden käyttämissä menetelmissä oli 300 rpm, kun standardin ohjeistus pyörivään ravisteluun on 5 – 10 rpm.
- Käytetyn uuttoliuoksen tilavuus vaihteli käytetystä jätemäärästä riippuen
 - 1-vaiheinen testi: 0,9 l tai 0,45 ja 1,75 l
 - 2-vaiheinen testi: 1. vaihe: 0,20 – 0,38 l ja 2.vaihe: 0,40 – 1,4 l
- Testissä kerätyn uutteen tilavuus käytetystä jätemäärästä riippuen:
 - 1-vaiheinen testi: 0,13 – 1,6 l
 - 2-vaiheinen testi: 1. vaihe: (Mw 0,175 kg: $VE_1 = 0,13 - 0,325$ l; (Mw 0,10 kg: $VE_1 = 0,106 - 0,15$ l)
 - 2. vaihe: VE_2 :n tilavuutta eivät kaikki laboratoriot määrittäneet
- Vapaa ilmatila ravisteluastiassa
 - Suurimmalla osalla laboratorioista ilmatila ravisteluastiassa oli noin 10 %, poikkeuksena laboratorio 16, jolla vapaata ilmatilaa oli noin 25 % ja laboratorio 14, jolla se oli noin 55 %.
- Ravistelun ja suodatuksen aloituksen välinen aika
 - 1-vaiheinen testi: 10 – 45 min
 - 2-vaiheinen testi: 5 – 45 min
- Suodatuksen kesto
 - 1-vaiheinen testi: 15 – 90 min
 - 2-vaiheinen testi: 15 – 120 min
- Mittaustulokset

	pH	γ_{25} mS/m	T °C
▪ 1-vaiheinen testi:	6,49 – 7,5	5425 – 6530	19,5 – 23,5
▪ 2-vaiheinen testi - L/S2:	5,2 – 6,1	1644 – 23000	20 – 23
▪ 2-vaiheinen testi - L/S8:	6,7 – 7,3	239 – 4203	20,5 – 23,5

Lämpötilat vaihtelivat vähän eri laboratorioissa testauksen aikana 21 °C – 25 °C. Standardiohjeiden mukaan lämpötilan tulee olla 20 ± 5 °C [1, 2].

Eniten eroavaisuuksia oli suodatuksen kestoajassa ja ravistelunopeudessa. Suodatusaika vaihteli eri laboratorioissa, koska osa laboratorioista suodatti kaiken uutteen erilleen vesi-jäteseoksesta ja osa laboratorioista uutti vain sen määrän, mitä tarvittiin uutteen analyysijä varten. Ainoastaan 2-vaiheisen testin 1. vaiheen uutteen tilavuuden (VE_1) määrittämistä tarvitaan testituloksen laskentaan. Poikkeavuuksia em. uutetilavuudessa oli laboratoriollla 3 ja 12, kun testiin käytetty jätemäärä oli 0,175 kg.

Metallien mittaukseen käytettiin pääasiassa ICP-OES- tai ICP-MS-laitteita (liite 5). Muutama laboratorio käytti GAAS- tai FAAS-laitetta.

Sulfaatti ja kloridi määritettiin pääasiassa ionikromatografilla. Laboratorio 7 käytti sulfaatin mittaukseen

nefelometristä menetelmää ja laboratoriot 7, 10, 16 ja 17 kloridin määrittelyyn titrimetristä menetelmää.

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Harha-arvotestit

Aineiston normaalisuus tarkistettiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Keskiarvoa laskettaessa poikkeavat tulokset poistettiin aineistosta Hampel-testin avulla (liite 7). Robusti-käsittelyssä ei varsinaisesti poisteta suuresti poikkeavia tuloksia, vaan niitä muutetaan. Kuitenkin poistaminen sallitaan silloin, kun poikkeavilla tuloksilla todetaan olevan vaikutusta robusti-keskiarvoon [6]. Tässä vertailussa robusti-käsittelyssä poistettiin suuresti poikkeavia tuloksia (poikkeama > 50 %); enintään kaksi tulosta yhtä poikkeusta lukuun ottamatta. Tulosa-ineistosta Sb/R22 poistettiin kolme tulosta.

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä on esitetty myös osallistujille jaetussa pätevyyskokeiden osallistumisohjeessa (SYKE/Pätevyyskokeiden järjestäminen, menettelyohje PK2, versio 11).

2.6.2 Vertailuarvon asettaminen ja sen mittausepävarmuus

Vertailuarvoksi (*the assigned value*) asetettiin robusti-keskiarvo (liite 4). Vertailuarvoa ei arvioitu seuraaville tulosaineistoille: Pb/R1, toksisuus-EC-20/R1 ja R22 sekä toksisuus valobakteerille EC-50/R22 tulosten vähäisen lukumäärän vuoksi.

Vertailuarvojen mittausepävarmuus arvioitiin tulosten robusti-hajonnan avulla. Robusti-hajonnan avulla lasket-
tuun mittausepävarmuuteen vaikutti mm. tulosten hajonta ja osallistujien lukumäärä.

Mittausepävarmuus oli yleensä pienempi kuin 10 % (95 % merkitsevyystaso). Tätä suurempia mittausepävar-
muuksia (9,5 % – 16 %) oli vertailuarvossa tulosaineistossa As/R21, Ba/R21 ja Pb/R21. Näytteen arseeni-
ja lyijypitoisuudet olivat pieniä, As 0,28 mg/kg ja Pb 0,84 mg/kg. Mittausepävarmuus laskettiin osallistujien
tulosten robusti-hajonnasta, joten siihen vaikutti tulosten hajonta ja niiden lukumäärä.

2.6.3 Kokonaishajonnalle asetettu tavoitearvo

Kokonaishajonnan tavoitearvoissa huomioitiin mm. osallistujien tulosten perusteella laskettu mittausepävar-
muus ja analyysin pitoisuus. Kokonaishajonnan tavoitearvo vaihteli 10 % – 35 % (95 % merkitsevyystaso).
SYKEssä mitatuille RET-testin tuloksille (R12 ja RET-EC50) asetettiin kokonaishajonnan tavoitearvoksi
10 %. Tavoitteeksi pH-tuloksien poikkeamalle asetettiin $\pm 0,4$ pH-yksikköä.

Pätevyyden arviointia ei tehty lyijymäärittelyksille, RET-EC20-määrittelykselle eikä valobakteeritestille määrittelyksil-
le TO-EC20- ja TO-EC50.

Taulukko 1. Yhteenveto vertailun 9/2006 tuloksista
Table 1. Summary on interlaboratory comparison 9/2006

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Mean rob.	Md	SD rob	SD rob, %	Num. of labs	2*Targ SD%	Accepted z-val%
As	R1	mg/kg	1,14	1.10	1.14	1.00	0.28	24,4	14	25	58
	R12	mg/kg	1,1	1.13	1.10	1.10	0.052	4,7	16	10	94
	R21	mg/kg	0,281	0.30	0.28	0.27	0.12	43,3	14	35	58
	R22	mg/kg	1,05	1.12	1.05	1.00	0.25	23,9	14	35	58
Ba	R1	mg/kg	10,65	10.66	10.65	10.40	0.82	7,7	13	20	92
	R12	mg/kg	10,3	10.26	10.33	10.25	0.40	3,9	16	10	88
	R21	mg/kg	18	17.05	18.01	16.20	5.00	27,8	13	30	62
	R22	mg/kg	17,5	16.50	17.50	18.70	3.81	21,8	13	30	77
Cd	R1	mg/kg	8,55	8.63	8.55	8.70	0.70	8,1	14	15	93
	R12	mg/kg	8,11	8.09	8.11	8.12	0.18	2,2	16	10	94
	R21	mg/kg	7,2	7.23	7.20	7.11	1.09	15,2	14	20	71
	R22	mg/kg	7,9	7.82	7.90	7.90	1.44	18,2	14	20	71
Cl	R1	mg/kg	232220	234453.96	232218.84	231800.00	9184.41	4	13	10	77
	R21	mg/kg	221000	222545.77	221003.18	220825.00	1919.70	0,9	13	15	100
	R22	mg/kg	234610	233508.33	234614.40	231000.00	10292.58	4,4	13	15	92
conductivity	R1	mS/m	6112	6126.33	6111.87	6140.00	366.60	6	15	10	87
	R21	mS/m	21995	21380.00	21994.62	22000.00	694.71	3,2	14	15	75
	R22	mS/m	2651	2538.00	2650.55	2530.00	579.48	21,9	14	10	36
Cr	R1	mg/kg	373	373.03	372.91	368.00	23.72	6,4	15	15	100
	R12	mg/kg	354	352.88	353.54	354.50	10.79	3,1	16	10	100
	R21	mg/kg	141	140.74	140.98	136.50	15.82	11,2	14	20	79
	R22	mg/kg	284	281.08	283.54	285.50	32.98	11,6	14	20	86
Cu	R1	mg/kg	18,2	17.96	18.16	18.60	2.36	13	14	20	86
	R12	mg/kg	17,5	17.26	17.48	17.50	1.30	7,4	16	15	88
	R21	mg/kg	36,4	35.87	36.42	35.90	6.66	18,3	14	30	79
	R22	mg/kg	31,1	31.33	31.06	34.05	9.60	30,9	14	30	64
DOC	R1	mg/kg	81,7	79.89	81.67	82.00	8.34	10,2	12	15	75
	R21	mg/kg	64,2	64.41	64.15	64.65	3.39	5,3	12	20	92
	R22	mg/kg	85,9	88.39	85.87	87.25	7.94	9,2	12	20	75
Mo	R1	mg/kg	200	198.97	199.91	199.00	13.56	6,8	15	15	100
	R12	mg/kg	193	193.75	193.37	192.50	6.35	3,3	16	10	100
	R21	mg/kg	35,8	34.53	35.83	35.60	5.35	14,9	14	20	71
	R22	mg/kg	197	196.21	197.29	197.50	24.47	12,4	14	20	93
Ni	R1	mg/kg	39,4	39.70	39.44	39.00	2.56	6,5	15	15	80
	R12	mg/kg	38,8	38.90	38.75	38.90	0.88	2,3	16	10	94
	R21	mg/kg	36	35.91	35.98	36.00	6.40	17,8	14	25	86
	R22	mg/kg	39,5	40.23	39.54	39.05	3.60	9,1	14	25	86
Pb	R1	mg/kg		4.15	4.15	4.08	6.58	158,4	14		
	R12	mg/kg	0,06	0.060	0.060	0.060	0.009	14,3	16		
	R21	mg/kg	0,84	1.15	0.84	0.82	0.40	47,1	14		
	R22	mg/kg	0,98	1.28	0.98	0.99	0.10	10,5	14		
pH	R1		6,7	6.72	6.70	6.70	0.12	1,8	15	5,9	100
	R21		5,89	5.90	5.89	5.90	0.11	1,8	14	6,8	100
	R22		7,03	7.03	7.03	7.00	0.12	1,7	14	5,7	100
RET-EC20	R13	%	1,07	1.07	1.07	1.04	0.19	17,5	15		
RET-EC50	R13	%	3,04	3.03	3.04	3.02	0.12	4,1	15	10	93
Sb	R1	mg/kg	0,951	0.91	0.95	0.98	0.048	5,1	13	20	75
	R12	mg/kg	1,07	1.07	1.07	1.08	0.028	2,6	16	10	100
	R21	mg/kg	0,521	0.58	0.52	0.56	0.14	26,8	13	30	50
	R22	mg/kg	0,906	0.92	0.91	0.97	0.13	14	13	30	67
SO4	R1	mg/kg	17710	17710.88	17707.66	17672.00	839.82	4,7	14	15	86
	R21	mg/kg	2252	2258.00	2252.09	2200.00	140.49	6,2	13	20	92
	R22	mg/kg	16625	16538.00	16624.92	16600.00	671.22	4	13	20	100
TO-EC20	R1	%		23.25	23.25	25.00	5.21	22,4	2		
	R22	%				0.000			1		
TO-EC50	R1	%	48,5	48.50	48.50	48.00	10.59	21,8	3		
	R21	%	3,15	3.15	3.15	3.15	0.24	7,6	2		
	R22	%				0.000			2		
Zn	R1	mg/kg	248	248.27	247.67	250.00	14.85	6	15	15	93
	R12	mg/kg	239	238.47	238.81	239.00	11.55	4,8	16	10	88
	R21	mg/kg	372	362.67	371.55	370.00	29.17	7,9	14	20	79
	R22	mg/kg	321	319.69	321.46	326.00	61.39	19,1	14	20	64

missä,	
Ass. val.	vertailuarvo (the assigned value)
Mean	keskiarvo (the mean value)
R-mean	robusti-keskiarvo (the robust mean)
RSD	robusti-keskihajonta (the robust standard deviation)
RSD %	robusti-keskihajonta prosentteina (the standard deviation as percents)
2*Targ. SD%	kokonaishajonnan tavoitearvo, 95 % merkitsevyystaso (the target total standard deviation, 95 % confidence level)
Num of Labs	ko. määrittelyn tehneiden laboratorioden lukumäärä (number of participants)
Num of adjusted	robusti-laskennassa muutettujen tulosten lukumäärä (the number of the results adjusted in robust calculation)
2*Targ. SD%	kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo, 95 % merkitsevyystaso (the target total standard deviation, 95 % confidence level)
Accepted z-val%	niiden tulosten osuus (%), joissa $-2 \leq z \leq 2$ (the results (%), where $-2 \leq z \leq 2$)

Taulukko 2. Rinnakkaismäärittysten tulosten hajonta (ANOVA-tulostus)

Table 2. Variation of replicate determinations (ANOVA-statistics)

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Md	sw	sb	st	sw %	sb %	st %	2*Targ SD %	Num of labs	Ac- cepted. z-val %
As	R1	mg/kg	1,14	1,077	1	0,05355	0,3291	0,3334	5	31	31	25	12	58
Ba	R1	mg/kg	10,65	10,64	10,5	0,1629	0,9542	0,968	1,5	9	9,1	20	13	92
Cd	R1	mg/kg	8,55	8,64	8,7	0,09485	0,5696	0,5774	1,1	6,6	6,7	15	14	93
Cl	R1	mg/kg	232200	235100	231800	6463	11870	13520	2,7	5	5,7	10	13	77
conductivity	R1	mS/m	6112	6116	6140	38,45	410,3	412,1	0,63	6,7	6,7	10	15	87
Cr	R1	mg/kg	373	372,1	368	10,67	24,51	26,73	2,9	6,6	7,2	15	15	100
Cu	R1	mg/kg	18,2	17,96	18,6	0,5442	2,475	2,534	3	14	14	20	14	86
DOC	R1	mg/kg	81,7	79,89	81,9	2,604	9,771	10,11	3,3	12	13	15	12	75
Mo	R1	mg/kg	200	198,2	199	4,844	12,9	13,78	2,4	6,5	6,9	15	15	100
Ni	R1	mg/kg	39,4	39,73	39,1	0,6469	3,42	3,481	1,6	8,6	8,8	15	15	80
Pb	R1	mg/kg		4,15	4,075	0,15	5,797	5,799	3,6	140	140		2	
pH	R1		6,7	6,721	6,7	0,05103	0,1361	0,1453	0,76	2	2,2	5,9	15	100
Sb	R1	mg/kg	0,951	0,9048	0,95	0,03736	0,1027	0,1093	4,1	11	12	20	12	75
SO4	R1	mg/kg	17710	17740	17670	260,7	569,5	626,4	1,5	3,2	3,5	15	14	86
TO-EC20	R1	%		24,33	25	2,121	4,213	4,717	8,7	17	19		2	
TO-EC50	R1	%	48,5	50,2	48	1,803	8,941	9,121	3,6	18	18		3	
Zn	R1	mg/kg	248	247,5	250	4,971	15,95	16,71	2	6,4	6,8	15	15	93

Ass. val. - assigned value, Md - median, sw - repeatability standard error, sb - standard error between laboratories, st - reproducibility standard error

2.6.4 z-arvo

Tulosten arvioimiseksi kunkin laboratorion tuloksille laskettiin z-arvo (z score), laskukaava on esitetty liitteessä 7.

z-arvon perusteella laboratorion tuloksia voitiin pitää:

- tyydyttävänä, kun $|z| \leq 2$
- arveluttavana, kun $2 < |z| \leq 3$
- hylättävänä, kun $|z| > 3$.

3 Tulokset ja niiden arviointi

3.1 Tulosten hajonta

3.1.1 1-vaiheinen ravistelutesti

Tulosten R1 robusti-keskihajonta oli pienempi kuin 10 % lukuun ottamatta arseenin, kuparin ja lyijyn määrittystä (taulukko 1 ja 3). Poikkeuksena oli suuri robusti-hajonta lyijyn määrittämisessä, joka johtui pienestä pitoisuudesta (4 mg/kg). Robusti-keskihajonta oli metalleille 1-vaiheisessa testissä osallistuneen laboratorion kokonaan tekemissä määrittäyksissä R1 yleensä 2-4 kertaa (4 % – 24 %) suurempi kuin silloin, kun järjestävä laboratorio teki määrittäykset R12 laboratorioden uutista (taulukko 3). Tulosten robusti-hajontaa voidaan 1-vaiheisessa testissä pitää suhteellisen pienenä huomioiden matriisin suuri kloridipitoisuus, joka vaikeutti määrittäyksiä. Näytteen korkea kloridipitoisuus johtui näytematriisin sisältämästä savukaasunpuhdistuspölystä.

Taulukko 3. Tulosten robusti-keskihajonta metallien määrittäyksestä 1-vaiheisessa testissä (R1 ja R12)

Table 3. Robust-standard deviation in determination of metals in the one stage leaching test (R1 and R12)

Määrittäyskoodi	s _{rob} %									
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn
R1	24	7,7	8,1	6,4	13	6,8	6,5	158	5,1	6,0
R12	4,7	3,9	2,2	3,1	7,4	3,3	2,3	14	2,6	4,8

Laboratoriot tekivät kaksi rinnakkaisuutetta 1-vaiheisessa ravistelutestissä. Tulosten toistettavuusraja (r_{testi}) ja uusittavuusraja (R) esitetään taulukossa 4. Standardiohje SFS-EN 12457-2 suosittelee toistettavuusrajan (r_{testi}) ja uusittavuusrajan (R) laskemista em. hajontoja käyttäen yhtälöistä [1]:

$$r_{\text{testi}} = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot s_w \text{ ja } R = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot s_t.$$

Taulukko 4. Toistettavuus- ja uusittavuusrajat 1- vaiheisen ravistelutestin (R1) metallimäärittäyksille

Table 4. Repeatability limits and reproducibility limits for metals in one-stage leaching test

Raja	%									
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn
r_{testi}	14	4,2	3,1	8,2	8,5	6,8	5,1	10	12	5,6
R	87	26	19	20	39	19	25	395	34	19

Ohjeen SFS-EN 12457-2 mukaan tyypillinen toistettavuusraja on 24 % ja uusittavuusraja on 72 %. Tässä vertailussa lasketut rajat ovat huomattavasti pienempiä kuin ohjeessa esitetyt tyypilliset rajat lukuun ottamatta arseenin ja lyijyn uusittavuusrajaa.

Taulukko 5. Tulosten robusti-keskihajonta Cl-, γ_{25} -, DOC-, SO₄- ja pH-määrittämisestä 1-vaiheisessa testissä (R1)

Table 5. Robust-standard deviation in determination of Cl, γ_{25} , DOC, SO₄ and pH in the one stage leaching test (R12) and in the two stages leaching test (R21 and R22)

Määrittämis-koodi	s _{rob} %				
	Cl	γ_{25}	DOC	SO ₄	pH
R1	4,0	6,0	10	4,7	1,8 (0,12 pH-yksikköä)

Cl-, γ_{25} -, DOC-, SO₄- ja pH-määrittämisessä robusti-hajonta oli enintään 10 %, mitä voidaan pitää pienenä (taulukko 5).

3.1.2 2-vaiheinen ravistelutesti

2-vaiheisessa ravistelutestissä (L/S 2 = R21 ja L/S 8 = R22) tulosten robusti-hajonta metalleille oli 10 % – 20 % lukuun ottamatta bariumin, arseenin, lyijyn ja antimonin määrittämisestä vaiheesta L/S 2 sekä arseenin määrittämisestä uutteen L/S 8 (taulukko 6). Useille metalleille (As, Ba, Mo, Ni, Pb ja Sb) uutteen L/S 8 (R22) saatujen tulosten hajonta oli pienempi kuin tulosten hajonta uutteen L/S 2 (R21) tulosten metallipitoisuuksille. Tämä johtui luultavasti uutuosuudesta ja sitä kautta pienemmästä näytteen suolaisuudesta 2-vaiheen uutteen L/S 8.

Taulukko 6. Tulosten robusti-keskihajonta metallien määrittämisessä 2-vaiheisessa testissä (R21 ja R22)

Table 6. Robust-standard deviation in determination of metals in the one stage leaching test (R21 and R22)

Määrittämis-koodi	s _{rob} %									
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn
R21	43	28	15	11	18	15	18	47	27	7,9
R22	24	22	18	12	31	12	9,1	11	14	19

Tulosten robusti-hajonta Cl-, γ_{25} -, DOC-, SO₄- ja pH-määrittämisessä oli huomattavasti pienempi kuin metallien määrittämisessä (taulukko 7). Näytteen R22 sähkönjohtavuuden määrittämisessä se oli suurimmillaan 22 %.

Taulukko 7. Tulosten robusti-keskihajonta Cl-, γ_{25} -, DOC-, SO₄- ja pH-määrittämisessä 2-vaiheisessa testissä (R21 ja R22)

Table 7. Robust-standard deviation in determination of Cl-, γ_{25} -, DOC-, SO₄- and pH in two stage leaching test (R21 and R22)

Määrittämis-koodi	s _{rob} %				
	Cl	γ_{25}	DOC	SO ₄	pH
R21	0,9	3,2	5,3	6,2	1,8 (0,11 pH-yksikköä)
R22	4,4	22	9,2	4,0	1,7 (0,12 pH-yksikköä)

Vertailussa ei pyydetty rinnakkaismääritysten tuloksia 2-vaiheisen ravistelutestin tuloksille. Uusittavuusrajat laskettiin metallien R21- ja R22-tuloksille oletuksella, että laboratorioiden toistettavuus oli pieni, kuten se oli 1-vaiheisen ravistelutestin tuloksissa.

Taulukko 8. Uusittavuusrajat 2-vaiheisen ravistelutestin (R21 ja R22) metallimäärityksille

Table 8. Reproducibility limits for metals in two stages leaching test for determination of metals

Raja	%									
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn
R21: R	121	79	42	31	51	42	51	132	76	22
R21: R	68	62	51	34	87	34	26	31	39	54

Vaikka uusittavuuteen tulisi toistettavuustekijästä muutaman prosentin lisäys, lyijyn ja arseenin määrittystä lukuun ottamatta uutteesta R21 uusittavuusrajat olivat pienempiä kuin standardiohjeessa SFS-EN 12457-3 (8.4, taulukko 4) annettu tyypillinen raja-arvo 100 % [2].

3.2 Tulosten arviointi

3.2.1 1-vaiheinen ravistelutesti

3.2.1.1 Metallimääritykset

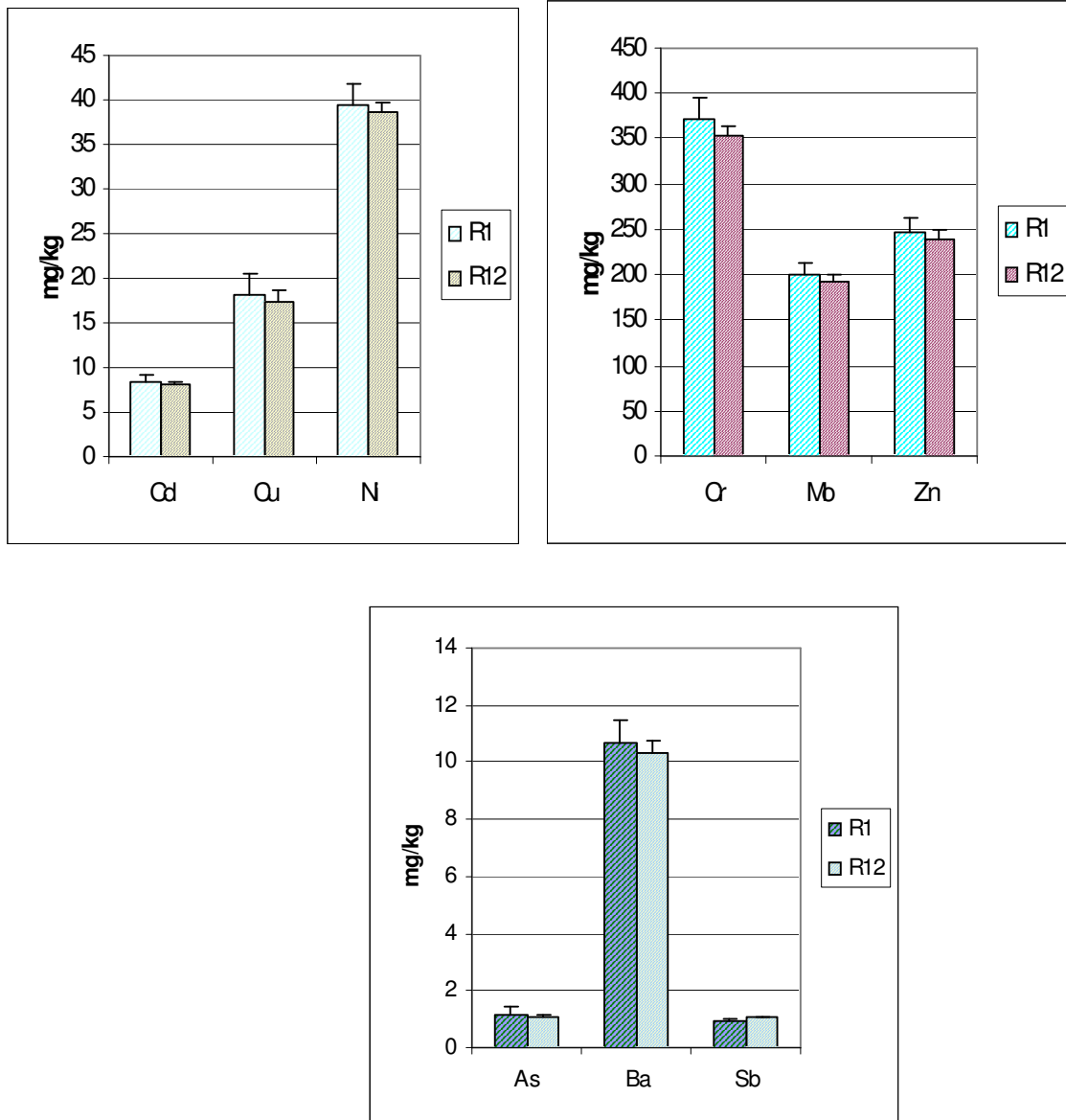
1-vaiheisessa ravistelutestissä myös vertailun järjestäjä SYKE määrittä metallit osallistujien uutteista. Osallistujien tekemien mittausten (R1) ja järjestäjän tekemien mittausten (R12) tuloksissa oli merkitsevä ero arseenin, kadmiumin, kromin ja antimonin määrityksessä (liite 6). Vaikka erot olivat merkitseviä, ne eivät olleet kuitenkaan suuria; 5 % – 14 % (kuva 1). Arseenin ja antimonin määrittystä lukuun ottamatta SYKEN analysoimat metallipitoisuudet olivat suurempia kuin osallistujien analysoimat pitoisuudet. Arseeni, antimoni ja lyijy määritettiin SYKEssä ICP-MS-laitteella, jolloin näytteitä laimennettiin satakertaisesti. Lisäksi ICP-MS-menetelmissä käytettiin sisäistä standardia, millä on yleensä tasoittava vaikutus tuloksiin. Muiden metallien määrittämistä varten näytteet laimennettiin kymmenkertaisesti ja määrittäminen tehtiin ICP-OES-laitteella. Laimentamista voidaan käyttää matriisihäiriöiden vähentämiseen, jos mitattavan alkuaineen pitoisuus sen sallii.

Taulukko 9. Laboratoriot, joiden tulokset eivät olleet tyydyttäviä 1-vaiheisen ravistelutestin metallien määrityksessä

Table 9. Laboratories, which obtained not satisfactory results in analysis of metals in one stage leaching test

Määrittäykoodi	As	Ba	Cd	Cu	Mo	Ni	Sb	Zn
R1	2, 3, 4, 12	12	12	12	-	9, 12	2, 12, 16	4
R12	4	2, 4	2	2	-	2		4

Liitteessä 11 on yhteenveto z-arvoista, jotka eivät olleet tyydyttäviä ($|z| > 2$) ja metallien osalta ne koottiin taulukkoon 9. Sen perusteella laboratorioilla 2 ja 4 oli ongelmia 1-vaiheisen liukoisuustestin suorittamisessa (tulokset R12). Lisäksi osalla laboratorioista on ollut myös analysoinnissa ongelmia (tulokset R1 ja R12).



Kuva 1. 1-vaiheisen ravistelutestin R1-tulosten R1 (mittaus osallistuvissa laboratorioissa) ja R12-tulosten (mittaus järjestävässä laboratoriossa) robusti-keskiarvo ja -hajonta metallien määrittämisessä

Fig. 1. The robust mean and the robust standard deviation of the results R1 (measurement at the participating laboratories) and R12 (measurement at the organizing laboratory) in analysis of metals

3.2.1.2 Cl⁻, γ₂₅⁻, DOC-, SO₄⁻ ja pH-määritykset

1-vaiheisessa ravistelutestissä pelkästään osallistujat määrittivät kloridin, sulfaatin, DOC:n, sähkönjohtavuuden ja pH-arvon. pH-arvon määrittämisessä ei esiintynyt ongelmia. Laboratorioilla 2 ja 3 sähkönjohtavuuden mittaustulokset olivat poikkeavia (taulukko 10 ja liite 11) Mahdollisesti sähkönjohtavuusmittarin kennovakio ei ole ollut soveltuva ko. näytteiden mittaukseen. Laboratorion 1 ja 13 DOC-pitoisuudet olivat liian suuria, kun taas laboratorion 16 DOC-pitoisuudet olivat liian pieniä. Ko. laboratoriot eivät laimentaneet näytteitä ennen DOC-mittausta (liite 5). Suurella suolapitoisuudella saattaa olla vaikutusta DOC-määrittämisessä laitteesta riippuen. Tällöin suola voi kiteytyä injektoriin, mikä vähentää injektoinnin toistettavuutta. Laboratorio 14 oli mitannut kloridin pelkästään näytteestä R1 ja saanut noin kymmenen kertaa pienemmän tuloksen kuin vertailuarvo oli (liite 9).

Taulukko 10. Laboratoriot, joiden tulokset eivät olleet tyydyttäviä 1-vaiheisen ravistelutestin uutteen (R1) epäorgaanisissa määrittelyssä

Table 10. Laboratories, which obtained not satisfactory results in analysis of inorganic analytes in one stage leaching test (R1)

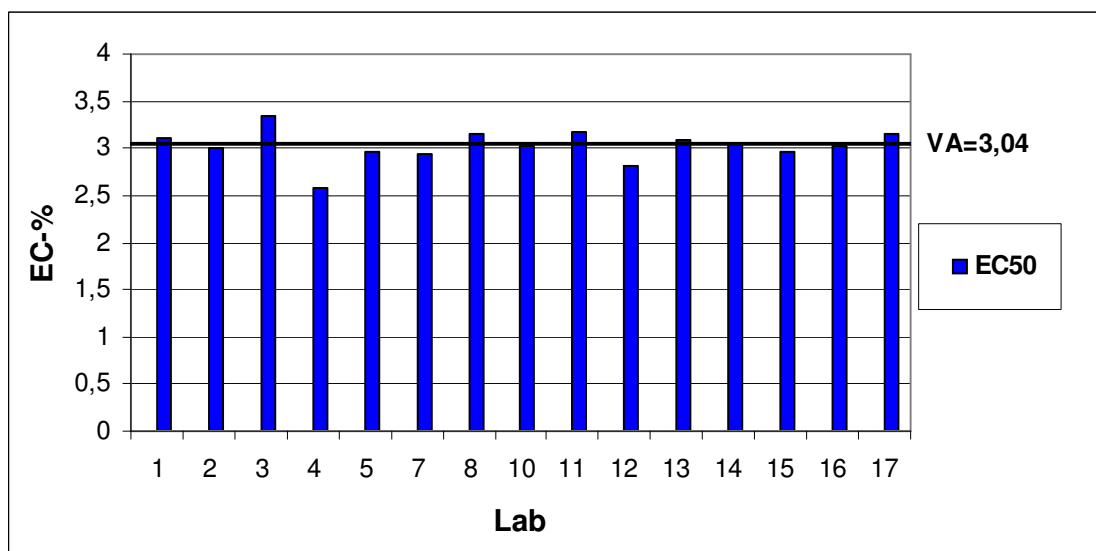
Määrittely-koodi	Cl	γ_{25}	DOC	SO ₄	pH
R1	2, 12, 14	2, 3	1, 13, 16	8, 12	-

Kokonaisuudessa epäorgaanisten yhdisteiden määrittelyssä sekä sähkönjohtavuuden ja pH-arvon mittauksessa 1-vaiheessa testissä laboratorioilla oli vähän ongelmia, mitä osoittaa myös tulosten hajonta (taulukko 5). Sähkönjohtavuuden ja pH:n määrittelyssä tulokseen voi vaikuttaa myös ravistelutestin suodatusaika sekä mittauksen ja suodoksen keräyksen välinen aika.

3.2.1.3 RET-testi

SYKEN laboratoriossa määritettiin myös RET-testi laboratorioden uutteista (R13) 1-vaiheisessa ravistelutestissä

RET –testissä (Reverse Electron Transport) mitataan energia-aineenvaihdunnassa keskeisiä entsyymireaktioita (elektronin siirtoa) ja haitta-aineiden vaikutuksia niihin (Read et al., 1998). Nämä reaktiot ovat samanlaisia kaikissa tumallisissa soluissa ja testi edustaa siten hyvin laajaa joukkoa eliölajeja. RET –testin tulosten on osoitettu korreloivan hyvin muiden tavanomaisten myrkyllisyystestien kanssa (valobakteeri, kala). Testi tehdään kuoppalevyillä seuraamalla absorbanssin muutosta 10 minuutin ajan eri näytelaimennoksista, joiden tuloksia verrataan kontrollinäytteen tuloksiin. Reaktion hidastuminen kuvaa myrkyllistä vaikutusta, joka ilmaistaan EC50-arvona, eli näytepitoisuutena, jossa reaktio on hidastunut 50 % kontrolliin verrattuna [7].



Kuva 2. RET-testin tulokset 1-vaiheisen ravistelutestin uutteesta

Fig. 2 Results of RET-test from the eluate in one stage leaching test

Laboratorioden R1-uutteiden EC-arvoissa ei ollut suuria poikkeavuuksia vertailuarvoista, kuten ei myöskään kemiallisten määrittelysten tuloksissa. Laboratorion 4 uutteen EC-50 - arvo oli jonkin verran pienempi kuin vertailuarvo.

3.2.1.4 Valobakteeritesti

Vain kolme laboratoriota määrittä 1-vaiheisen ravistelutestin uutteen (R13) myrkyllisyyden käyttäen valobakteeritestiä. Testissä näytteestä tehdään viiden konsentraation laimennussarja 2 % NaCl-liuokseen. Kontrollinäytteenä käytetään 2 % -NaCl-liuosta. Testiputkiin lisätään bakteerisuspensio, jonka jälkeen jokaisesta laimennoksesta mitataan valontuotto ja lasketaan tuloksista valontuoton estyminen kontrollinäytteeseen verrattuna (inhibitio-%). Inhibitioprosenttien avulla määritetään näytteen EC50-arvo käytetylle vaikutusajalle; esim. 15 min tai 30 min. 1-vaiheisen ravistelutestin uutteen myrkyllisyydessä valobakteerille (EC50-arvo) ei ollut suuria poikkeavuuksia eri laboratorioden välillä (taulukko 11).

Taulukko 11. Valobakteeritestin EC50-arvot (%)

Table 11. EC50 (%) values in luminescent bacteria test

Testi	Lab 1	Lab 7	Lab 14
R1	47	40	48,5
R21	3,3	3	-
R22	> 50	> 50	-

3.2.2 2-vaiheinen ravistelutesti

3.2.2.1 Metallimääritykset

2-vaiheisen ravistelutestin uutteen metallimäärityksissä poikkeavia tuloksia oli huomattavasti useammalla laboratoriolalla kuin 1-vaiheisessa testissä (taulukko 12 ja liite 11). Ongelmia esiintyi jonkin verran vähemmän uutteen R22 (L/S 8) kuin uutteen R21 (L/S 2). Useilla laboratorioilla oli kuitenkin ongelmia molemmissa uutteen R22 (L/S 8) ja R21 (L/S 2).

Antimonin ja arseenin osalta eroihin on voinut vaikuttaa myös uutteen pieni metallipitoisuus, jos määrittystä ei ole tehty ICP-MS-laitteella. Laboratoriot 1, 2, 3, 4, 8, 11 ja 15 käyttivät ICP-OES-laitetta, mutta laboratorioilla 1 ja 11 oli käytössä myös GAAS-laite.

Taulukko 12. Laboratoriot, joiden tulokset eivät olleet tyydyttäviä 2-vaiheisen ravistelutestin metallien määrittämisessä

Table 12. Laboratories, which obtained not satisfactory results in analysis of metals in two stage leaching test

Määrittämis-koodi	As	Ba	Cd	Cu	Mo	Ni	Sb	Zn
R21	1, 2, 8, 11, 13	5, 7, 12, 13, 16	5, 6, 7, 12	2, 7, 16	2, 5, 6, 15	2, 7	2, 5, 6, 7, 13, 15	2, 7, 12,
R22	2, 3, 4, 7, 11	7, 12, 16	5, 6, 7, 12	2, 7	2	2, 7	2, 5, 7, 15	2, 3, 7, 12, 15

3.2.2.2 Cl⁻, γ₂₅⁻, DOC-, SO₄⁻ ja pH-määritykset

Kloridin, sulfaatin, DOC:n, sähkönjohtavuuden ja pH-arvon määrittämisessä 2-vaiheisessa testissä oli huomattavasti vähemmän eroja kuin metallien määrittämisessä (taulukko 13 ja liite 11).

Eroja esiintyi eniten uutteen R22 (L/S 8) sähkönjohtavuuden ja DOC:n tuloksissa. Laboratorioilla 3, 5, 7, 12, 15 ja 16 oli ongelmia myös uutteen metallimäärityksissä (taulukko 12).

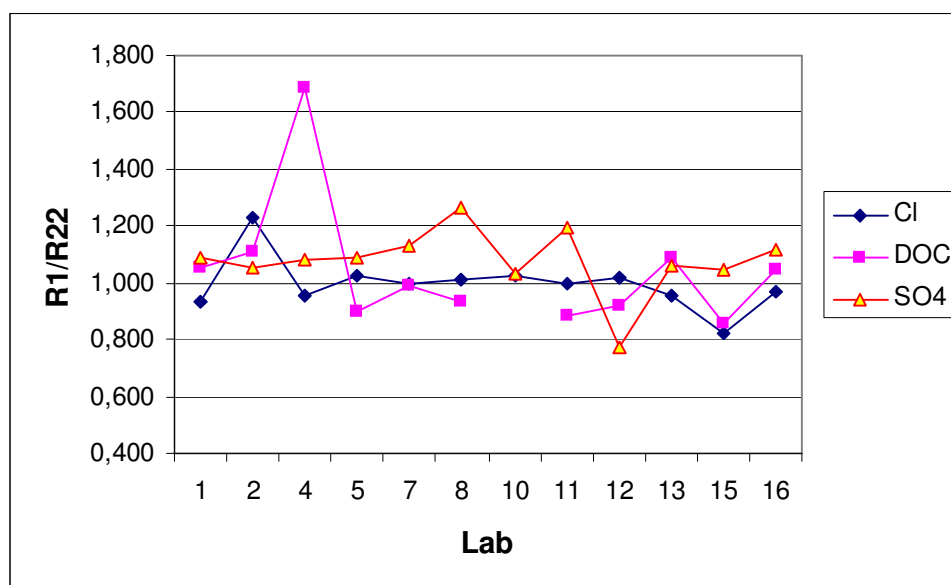
Taulukko 13. Laboratoriot, joiden tulokset eivät olleet tyydyttäviä 2-vaiheisen ravistelutestin uutteen (R21 ja R22) Cl-, γ_{25} -, DOC-, SO₄- ja pH-määrityksessä

Table 12. Laboratories, which obtained not satisfactory results in determination of Cl, γ_{25} , DOC, SO₄ and pH in two stages leaching test (R21 and R22)

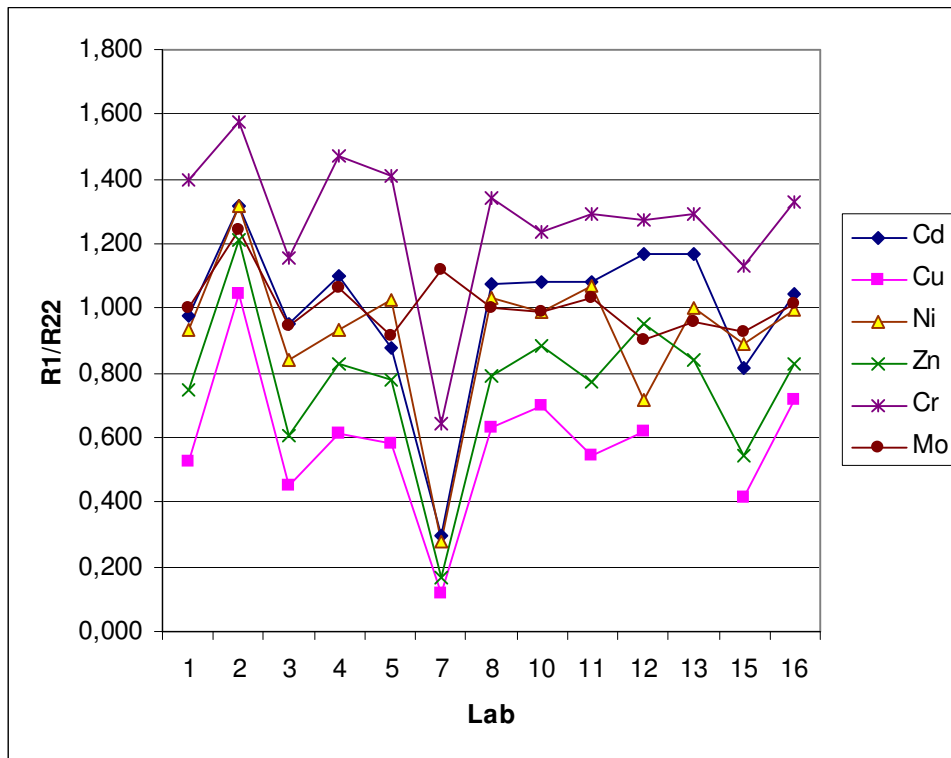
Määrityskoodi	Cl	γ_{25}	DOC	SO ₄	pH
R21	-	3, 5, 6	16	11	-
R22	15	3, 5, 6, 7, 12, 15, 16	4, 13, 16	-	-

2.2.3 1-vaiheisen ja 2-vaiheisen ravistelutestin tulosten vertailu

1-vaiheisen ravistelutestin (L/S10, R1) ja 2-vaiheisen ravistelutestin kumulatiivista (R22) eri komponenttien liuennutta määrää verrattiin keskenään. Jos testien tulokset vastaavat täysin toisiaan, niin testitulosten suhde (R1/R22) on yksi. Kloridin, sulfaatin ja DOC:n tulokset vertailukohteena olevissa ravistelutestimenetelmissä vastasivat hyvin toisiaan (kuva 3a, R1/R22 lähes yksi).



Kuva 3a. Laboratorioiden tulosten R1/R22 suhteet kloridin, sulfaatin ja DOC:n määrittämisessä
Fig. 3a. R1/R22 in determination of Cl, SO₄ and DOC

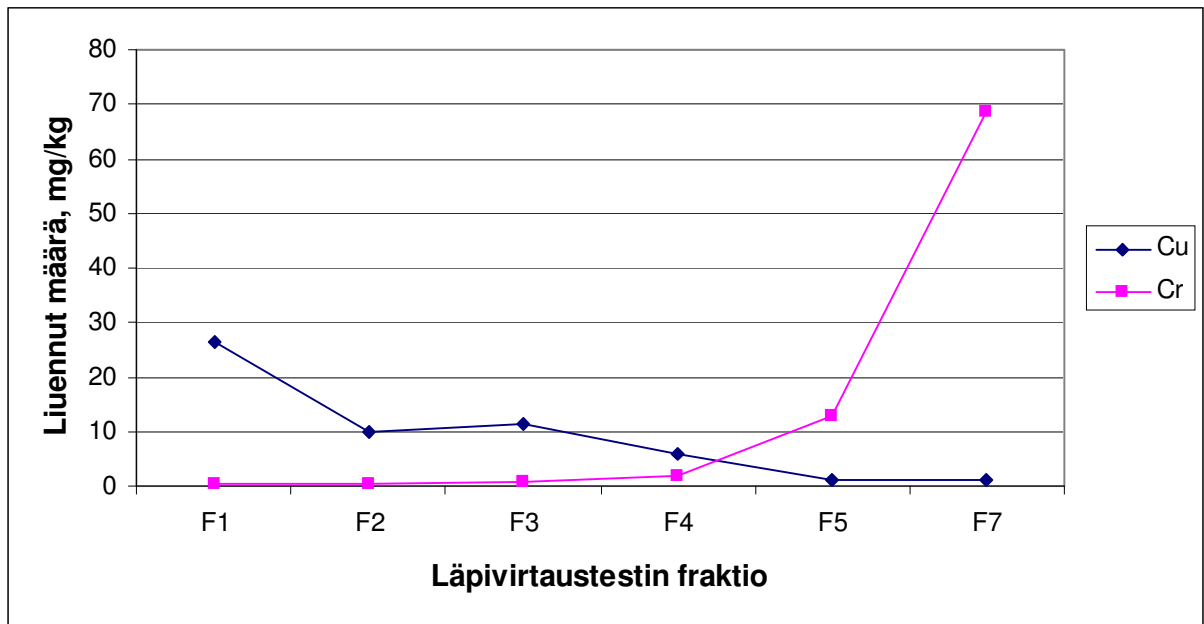


Cu/lab 13: $R1/R22 > 5$

Kuva 3b. Laboratorioiden tulosten $R1/R22$ suhteet metallien (Cd, Cu, Mo, Ni, Zn ja Cr)määrittämisessä
Fig. 3b. $R1/R22$ in determination of metals (Cd, Cu, Mo, Ni, Zn and Cr)

Kuvassa 3b esitetään ravistelutesteissä jätteenäytteestä liukenevien metallien välisiä suhteita ($R1/R22$). Vertailu tehtiin vain metalleille (Cd, Cr, Cu, Mo, Ni ja Zn), joita tutkitusta jätteenäytteestä liukeni eniten.

Metallitulosten suhde $R1/R22$ vaihteli 0,5 – 1,5 laboratorioiden 2 ja 7 tuloksia lukuun ottamatta (kuva 4b). Laboratorion 2 tulosten suhde $R1/R22$ oli keskimääräistä suhdetta suurempi, kun taas laboratorion 7 tulosten vastaava suhde oli keskimääräistä suhdetta pienempi. Suhde $R1/R22$ on lähimpänä tavoitetta yhtä kadmiumin, molybdeenin, nikkelin ja sinkin tuloksille. Kuparin tuloksissa suhde oli huomattavasti pienempi kuin kromin tuloksissa. Tämä johtuu osittain siitä, että kuparin pitoisuus oli noin 10 kertaa pienempi kuin kromin pitoisuus. Lisäksi kromi ja kupari käyttäytyvät eri tavalla liukoisuustesteissä. Kromin liukeneminen jatkui niin kauan sitä on jäljellä. Vastaava havainto on nähtävissä läpivirtaustestin tuloksesta (kuva 4). Osa laboratorioista osallistui myös läpivirtaustestin (TS14405) vertailuun. Tämän vertailun laboratorion 16 tuloksesta kuparin ja kromin liukenemista eri fraktioissa esittävistä kuvista 4 on nähtävissä, miten kuparin ja kromin liukoisuuskäyttäytyminen eroaa toisistaan. Edellä kuvattu osoittaa, että ravistelutestimenetelmistä 2-vaiheisella testissä voidaan karkeasti arvioida aineiden liukoisuuskäyttäytymistä, mitä 1-vaiheisella ravistelutestimenetelmällä ei voida tehdä. Testien tulosten vertailussa on muistettava, että erilaisesta uuttotavasta johtuen ravistelutestien lopputulosten tarkoitus ei ole täysin vastata toisiaan. Jätteen perusmäärittelyssä kaksivaiheisen testin tulosta voidaan paremmin käyttää vastaavuustestinä läpivirtaustestin tuloksiin kuin 1-vaiheisen testin tuloksia.



Kuva 4. Kromin ja kuparin liukoisuus läpivirtaustestissä (laboratorion 16 tulos). Fraktiosta 6 ei ollut analyysituloksia (F6) saatavilla.

Fig. 4. Leaching of copper and chromium in the percolation test (the results of the laboratory 16 in this comparison). The results from the fraction 6 (F6) were not available.

4 Tärkeimmät tuloksiin vaikuttavat tekijät

Ravistelutapa ja ravistelunopeus

Standardin (SFS-12457) mukaan ravistelu toteutetaan pyörittämällä (end-over-end/roller table). Kontaktipintaa nesteen ja kiinteän materiaalin välillä ei välttämättä ole riittävästi tasoravistelussa. Liian nopea tai liian hidas ravistelunopeus ei välttämättä riitä liukoisuustasapainon saavuttamiseen. Standardimenetelmien EN 12457-2 ja -3 mukaan riittämätön sekoitus voi pienentää tuloksia [1, 2]. Lähes kaikki vertailuun osallistuvista laboratoriosta käyttivät pyörivää ravistelijaa. Kaksi laboratoriota (lab 2 ja lab 14) käytti tasoravistelijaa. Suurin osa laboratoriosta käytti 10 rpm ravistelunopeutta pyörivässä ravistelussa. Laboratorion 9 käyttämä nopeus (15 rpm) oli suurin ja laboratorion 5 ja 8 pienin 8 rpm. Tasoravistelussa laboratorio 14 käytti nopeutta 100 rpm ja laboratorio 2 nopeutta 90 rpm. Laboratorion 2 tuloksissa oli suhteellisen suurta vaihtelua vertailuarvoihin nähden, mutta erot vertailuarvosta eivät olleet systemaattisia (liite 9). Laboratorio 14 toimitti tulokset vain 1-vaiheisesta testistä ja 2-vaiheisen testin 1. vaiheesta. Kyseisen laboratorion tuloksissa ei havaittu merkittävää eroa vertailuarvoihin nähden (liite 9).

pH- arvo

pH-arvoa ei säädetä testin aikana, vaan sitä säätelee jätteen oma pH-arvo [9]. Jos testattava materiaali on testin aikana tekemisissä ilman hiilidioksidin kanssa, pH-arvo saattaa vaihdella. pH-arvo on yksi tärkeimmistä liukoisuuteen vaikuttavista tekijöistä [10]. Tässä vertailussa uutteen pH-arvot olivat yleensä yhteneväisiä. 1-vaiheisen testin uutteen pH vaihteli 6,5 – 6,8 (liite 4). Poikkeuksena oli laboratorio 3, jonka uutteen pH-arvo oli 7,5. Sillä ei ollut kuitenkaan vaikutusta laboratorion 3 tuloksiin (liite 9). 2-vaiheisessa testissä pH-arvo vaihteli L/S2-uuttelelle 5,8 – 6,1. Poikkeuksena laboratorio 1, jonka uutteen pH-arvo oli 5,2. Myös tällä poikkeavalla pH-arvolla ei ollut vaikutusta varsinkaan metallipitoisuuksien tuloksiin (kuva 4b, liite 9). Testin 2-vaiheen uutteen pH-arvo vaihtelu oli vähäistä (6,7 – 7,3).

Raekoko

Tutkittavan materiaalin partikkelikoko vaikuttaa liukoisuuteen [9]. Yleensä mitä enemmän pieniä partikkeleita näyte sisältää, sitä suurempi on myös tutkittavien komponenttien liukoisuus. Testinäytteestä tehtiin homogeenisuuden tarkastamisen yhteydessä raekokojakauman määrittäminen. Laboratorioiden testinäytteet todettiin tasalaatuisiksi ja näytteet sisälsivät hiukkaskooltaan 0,6 – 300 µm partikkeleja (liite 3). Näytteen sisältämistä partikkeleista hiukkaskooltaan alle 10 µm partikkeleja oli noin 53 % (vrt. sedigrafimäärittäminen, liite 3). Koska homogeenisuustestauksen perusteella laboratorioiden testinäytteissä ei havaittu merkittäviä eroja, ei näytteiden raekoon katsottu olennaisesti vaikuttavan vertailukokeen tuloksiin. Koska näyte sisälsi myös hienojakoista pölyä, voi näytteen käsittely ja osittaminen laboratorioissa ennen testaamista osaltaan vaikuttaa testin toistettavuuteen.

Uutteen suodatus ja analysointi

Lähes kaikki laboratoriot käyttivät suodatukseen huokoskooltaan 0,45 µm suodattimia ja vakuumisuodatusta (liite 5). Suodatusajat ja suodatuksen ja ravistelun välinen aika vaihteli. Näyte sisälsi hienojakoista pölyä, mikä osaltaan voi vaikuttaa myös nesteen suodattavuuteen. Laboratoriot 8 ja 10 olivat käyttäneet lisäksi esisuodatusta. Kyseisten laboratorioiden tulokset olivat pääosin lähellä vertailuarvoa. Esisuodatus on voinut estää hienojakoisten partikkeleiden läpäisyä suodatuksessa ja siitä johtuvia haittatekijöitä analysointivaiheessa.

Näytteitä tulisi ohjeiden mukaan laimentaa ennen mittauksia, jos sähkönjohtavuus on suurempi kuin 7500 mS/m, muutoin kestäväintä käytettävä happo voi saostaa suoloja [1 ja 2]. Suurin osa osallistujista ilmoitti laimentaneensa näytteitä ennen mittauksia (liite 5). Näytteitä laimennettiin 5-10 000 kertaisesti ionimäärityksiä varten ja 2 – 100 kertaisesti metallimäärityksiä varten laboratoriosta riippuen. Suurin laimennus tehtiin ennen kloridin määrittäystä. Testinäyte sisälsi runsaasti kloridia, mikä johtui näytteen sisältämästä savukaasujen puhdistuksesta syntyvistä pölyistä. Jos näytteitä ei laimennettu riittävästi, suuri kloridipitoisuus (n. 200 g/l) on saattanut aiheuttaa häiriötä mm. DOC:n ja metallien määrityksissä.

ICP-OES-laitteiden sumutin saattaa tukkeutua, mutta nykyään on saatavilla useita sumuttimia, joilla voi analysoida myös n. 20 % suolaliuoksia. ICP-MS-määritystä varten näin suolapitoinen näyte on laimennettava vähintään 100-kertaisesti, jotta liuenneiden aineiden pitoisuus saadaan alennettua riittävän pieneksi. Korkea kloridipitoisuus aiheuttaa lisäksi spektraalisia häiriöitä, esim. plasmassa muodostuva ArCl^+ häiritsee arseenin ainoaa isotooppia. Spektraalisen häiriön vaikutus on pyrittävä poistamaan joko käyttämällä reaktio- tai törmäyskennolla varustettua ICP-MS-laitetta tai matemaattisesti korjauskertoimen avulla.

5 Laboratorioiden pätevyyden arviointi

Vertailun tuloksista laskettiin robusti- keskihajonta sekä 1-vaiheisen testin uutteelle myös toistettavuus ja uusittavuus. 1-vaiheen testissä robusti-keskihajonta oli yleensä pienempi kuin 10 %, kun osallistujien toimittamista uutteista mitattiin metallit järjestävässä laboratorioissa (tulokset R12). Kun sama uute mitattiin osallistuvassa laboratorioissa (tulokset R1), tulosten hajonta oli 4 % – 24 % lyijyn määrittäystä lukuun ottamatta, jolle se oli > 100 % (taulukko 1). Tämä vähintään noin kaksinkertainen ero tulosten hajonnassa viittaa siihen, että testimenettelyillä on ollut yleensä vaikutus tuloksiin 1-vaiheisessa testissä.

1-vaiheisen testin tuloksista laskettiin metallituloksille toistettavuus- ja uusittavuusrajat. Toistettavuusrajat olivat 3 % – 14 % ja ne olivat pienempiä kuin standardiohjeessa SFS-EN 12457-2 (8.4, taulukko 4) annettu tyypillinen toistettavuusraja 24 % [1]. Myös uusittavuusrajat olivat pienempiä kuin tyypillinen ohjeessa annettu uusittavuusraja 72 % arseenin ja lyijyn määrittäystä lukuun ottamatta, joiden pitoisuudet olivat uutteissa

pieniä. 1-vaiheisen testin katsotaan yleensä vastanneen tulosten hajonnan suhteen ohjeessa annettuja suositusarvoja.

2-vaiheisessa testissä tulosten robustihajonta 1. vaiheessa (L/S 2) ja 2. vaiheessa (L/S 8) oli yleensä 10 % – 20 % arseenia, bariumia, lyijyä ja antimonia lukuun ottamatta. Uusittavuusrajat arvioitiin robustihajonnan avulla ja ne olivat metalleille 1. vaiheessa 22 % – 79 % ja 2. vaiheessa 26 % – 68 % . Poikkeuksena oli arseenin määrittäminen, jonka pitoisuus uutteisissa oli pieni. Uusittavuusrajat olivat yleisesti pienempiä kuin ohjeessa annettu tyypillinen raja 100 %. Myös 2-vaiheisen testin katsotaan yleensä vastanneen tulosten hajonnan suhteen ohjeessa annettuja suositusarvoja.

1-vaiheisen ravistelutestin (L/S10, R1) ja 2-vaiheisen ravistelutestin kumulatiivista (R22) eri komponenttien liuennutta määrää verrattiin keskenään. Jos testien tulokset vastaavat täysin toisiaan, niin testitulosten suhde (R1/R22) on yksi. Kloridin, sulfaatin ja DOC:n tulosten perusteella yhtä laboratoriota (lab 4) lukuun ottamatta suhde R1/R22 oli lähellä tavoitetta ($R1/R22 = 1$). Metalleista kadmiumin, molybdeenin, nikkelin ja sinkin osalta suhde R1/R22 oli lähimpänä yhtä. Kahdella laboratoriolalla (lab 2 ja lab 7) suhde R1/R22 oli keskimääräistä suurempi tai pienempi, mikä viittaa ongelmiin testauksessa. Näistä laboratorio 2 käytti ravisteluun tasoravistelijaa ja suurempaa ravistelunopeutta kuin standardimenetelmässä esitetty.

1-vaiheisesta testistä pyydettiin osallistujia määrittämään myrkyllisyys, johon osallistujat (yhteensä kolme) käyttivät valobakteeritestia. EC50-arvoissa ei ollut merkittävää poikkeavuutta. Lisäksi vertailun järjestäjä teki 1-vaiheisen testin uutteisesta myrkyllisyyden RET-testillä. EC50 arvoissa ei ollut suuria poikkeavuuksia vertailuarvosta.

Tulosaineistossa oli tyydyttäviä tuloksia 83 %, kun vertailuarvosta (the assigned value) sallittiin 10 % – 35 % poikkeama 95 % merkitsevyystasolla (liite 10). Sallittu poikkeama oli yleensä 10 % - 15 % 1-vaiheisessa ravistelutestissä, kun metallien määrittäminen tehtiin vertailun järjestävässä laboratoriossa osallistujien uutteisista. Muutoin se oli 20 % – 35 % lukuun ottamatta pH-arvoa ja sähkönjohtavuutta, joissa sallittiin pH-arvolle 0,4 pH-yksikön poikkeama ja sähkönjohtavuudelle 10 % – 15 % poikkeama. Vertailu järjestettiin ensimmäisen kerran.

Vertailuun käytetty jäte sisälsi hienojakoista savukaasunpuhdistuksessa syntyvää pölyä. Hienojakoisesta pölystä johtuen näytteen kloridipitoisuus oli myös korkea. Testinäytteestä tehtiin homogeenisuuden tarkastamisen yhteydessä hiukkaskokojakauman määrittäminen. Laboratorioiden testinäytteet todettiin tasalaatuisiksi ja näytteet sisälsivät hiukkaskooltaan 0,6 – 300 µm partikkeleja. Näytteen sisältämistä partikkeleista hiukkaskooltaan alle 10 µm partikkeleja oli noin 53 % . Koska homogeenisuustestauksen perusteella laboratorioiden testinäytteissä ei havaittu merkittäviä eroja, ei näytteiden hiukkaskoon katsottu olennaisesti vaikuttavan vertailun tuloksiin. Kuitenkin näytteen käsittely ja osittaminen laboratorioissa ennen testaamista ovat voineet osaltaan vaikuttaa testin toistettavuuteen. Hienoaines ja korkea kloridipitoisuus saattoi aiheuttaa häiriöitä myös uutteisiden analysointivaiheessa. Tästä syystä näyte oli kohtalaisen vaikea testattava. Näin ollen tyydyttävien tulosten määrää tässä vertailussa voidaan pitää hyvänä.

6 Yhteenveto

SYKE järjesti vertailun jätteen kaatopaikkakelpoisuuden arvioimiseen käytettävistä liukoisuus- ja myrkyllisyystesteistä syksyllä 2006. Vertailuun 9-2006 osallistui yhteensä 17 laboratoriota.

Testausnäytteeksi valittiin pääasiassa epäorgaanisia yhdisteitä sisältävä jätteenpoltosta syntyvä tuhka, mikä sisälsi myös savukaasunpuhdistuksesta syntyviä pölyjä. Näyte sisälsi raekooltaan 0,6 – 300 µm partikkeleja.

Vertailussa liukoisuustestimenetelminä olivat 1-vaiheinen ravistelutesti (L/S 10, SFS-EN 12457-2) [1] ja 2-vaiheinen ravistelutesti (L/S2 ja L/S10, SFS-EN 12457-3) [2]. Ravistelutestiuutteista määritettiin metallit (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb ja Zn) sekä kloridi (Cl), sulfaatti (SO₄), liuennut orgaaninen kokonaishiili (DOC), pH ja sähkönjohtavuus. Lisäksi osallistujilla oli mahdollisuus määrittää uutteista myrkyllisyys normaalisti käyttämällään ja näytteelle sopivalla menetelmällä. Osallistujille annettiin mahdollisuus toimittaa 1-vaiheisen testin uutetta järjestäjälle, joista SYKEssä tehtiin metallit ja myrkyllisyys RET-testillä (*Reverse Electron Transport*).

Tulosten hajonta oli noin kaksi kertaa suurempi silloin, kun 1-vaiheisen testin uutteista metallit mitattiin osallistuvassa laboratoriossa kuin samoja metalleja mitattaessa yhdessä, järjestävässä laboratoriossa. Tämä ero tulosten hajonnassa viittaa siihen, että testimenetelyillä oli vaikutusta tuloksiin 1-vaiheisessa testissä.

Sekä 1-vaiheisessa että 2-vaiheisessa testissä toistettavuus – ja uusittavuusrajat olivat pienemmät kuin standardiohjeissa esitetyt rajat.

1-vaiheisesta testistä pyydettiin osallistujia määrittämään myrkyllisyys, johon osallistujat (yhteensä kolme) käyttivät valobakteeritestia. EC50-arvoissa ei ollut merkittävää poikkeavuutta. Lisäksi vertailun järjestäjä teki 1-vaiheisen testin uutteen myrkyllisyyden RET-testillä. EC50 arvoissa ei ollut suuria poikkeavuuksia vertailuarvosta.

1-vaiheisen ravistelutestin (L/S10, R1) ja 2-vaiheisen ravistelutestin kumulatiivista (R22) eri komponenttien liuennutta määrää verrattiin keskenään. Kloridin, sulfaatin ja DOC:n tulosten perusteella yhtä laboratoriota lukuun ottamatta testien tulokset vastasivat kohtalaisen hyvin toisiaan (R1/R22 = 1). Metalleista kuparin ja kromin määrittämisessä suhde (R1/R22) oli poikkeava erilaisesta liukoisuuskäyttäytymisestä johtuen. Ravistelutestimenetelmistä vain 2-vaiheisella ravistelutestimenetelmällä voidaan arvioida aineiden liukoisuuskäyttäytymistä.

Laboratorioiden pätevyyden arviointi tehtiin z-arvon avulla (*z score*). Tässä vertailussa tulosaaineistossa oli tyydyttäviä tuloksia 83 %, kun vertailuarvosta (*the assigned value*) sallittiin 10 % – 35 % poikkeama 95 % merkitsevyystasolla. Sallittu poikkeama oli yleensä 10 % – 15 % 1-vaiheisessa ravistelutestissä, kun metallien määrittäminen tehtiin vertailun järjestäneessä laboratoriossa osallistujien uutteista.

Vertailuun käytetty jäte sisälsi hienojakoista savukaasunpuhdistuksessa syntyvää pölyä. Hienojakoisesta pölystä johtuen näytteen kloridipitoisuus oli myös korkea. Hienoaaines ja korkea kloridipitoisuus saattoivat aiheuttaa häiriöitä myös uutteiden analysointivaiheessa. Tästä syystä näyte oli kohtalaisen vaikea testattava. Näin ollen tyydyttävien tulosten määrää voidaan pitää hyvänä.

SYKE järjesti ensimmäistä kertaa ravistelutestejä (SFS-EN-12457) koskevan vertailun. Ravistelutestimenetelmiä käytetään kaatopaikkakelpoisuuden määrittämisessä laadunvalvontaan sekä poikkeustapauksissa pienempien jätevirtojen perusmäärittelyyn. Ensimmäisenä laadunvalvontatestinä (vastaavuustestinä) suositellaan käytettävän 2-vaiheista ravistelutestistä (Vna 202/2006). Ravistelumenetelmien käyttötarve ja testejä tekevien laboratorioiden määrä tulee lisääntymään tulevaisuudessa. Tästä syystä ravistelumenetelmien vertailun järjes-

tämistä pidetään tärkeänä myös jatkossa. Koska jätteen ominaisuudet vaikuttavat olennaisesti testin suorittamiseen ja testaustuloksiin, on myös tärkeää järjestää vertailuja erityyppisille jätemateriaaleille.

Ensisijaisena perusmäärittelytestinä tulee kuitenkin kaatopaikka-asetusmuutoksen (Vna 202/2006) mukaisesti käyttää kolonni- eli läpivirtaustestiä (CEN/TS 14405). Tietyissä poikkeustapauksissa pienjäte-erille voidaan perusmäärittelyyn käyttää myös ravistelutestimenetelmiä. Tässä vertailussa läpivirtaustestin teki vain neljä laboratoriota ja määrä ei ollut riittävä tulosten tilastolliseen arviointiin. Jatkossa tarvitaan myös läpivirtaustestin vertailuja ja lisää laboratoriovalmiuksia testin suorittamiseksi. Laboratorioiden tulisi myös lisätä valmiuksia pH-staattisen testin suorittamisessa.

7 Summary

In autumn 2006 the Finnish Environment Institute (SYKE) carried out the interlaboratory comparison for leaching and ecotoxicity testing of a solid waste: the one stage and the two stage batch leaching tests. Ecotoxicity was asked to be determined from the eluate of the one stage batch leaching. In total, 17 laboratories participated in the interlaboratory comparison.

The participants were asked to carry out the percolation (column) leaching test as well. The results of the percolation test have not been included in this report because of the number of results. Only four laboratories reported the test results.

The used test material sample was ash from waste combustion collected in a hazardous waste treatment plant. The material contained mainly inorganic compounds. The sample was fine-grained and the particle size varied from 0.6 µm to 300 µm.

The interlaboratory comparison was performed as the one stage batch leaching test (L/S 10, EN 12457-2) and the two stage batch leaching test (L/S2 and L/S10, SFS-EN 12457-3). From the eluates the metals (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se and Zn) and Cl, SO₄, DOC, F, pH and conductivity were asked to be determined. Further the participants were asked to send the eluate of the one stage batch leaching test for determination of metals and ecotoxicity using the RET test (Reverse Electron Transport) at the organizing laboratory. The participants were also asked to determine ecotoxicity using the applicable test to the waste eluate, e.g. the luminescence bacteria test.

The participants tested the samples using the procedure described in the standard methods. However, there were differences e.g. in agitation devices and duration of separation. These differences might have had an effect on the results only in very few cases.

When the concentrations of metals in the eluates of the one stage test were measured at the organizing laboratory, the robust deviation of the results was at least about twice lower than the deviation of the results measured at the participating laboratories. Thus leaching itself has had an effect on the results of the one stage test.

In this interlaboratory comparison both in the one stage and in the two stage batch leaching test the repeatability and reproducibility limits were lower than presented by the standard methods.

If the one stage and the two stage test resamples each other, the ratio of the results obtained in the one stage test and the cumulative result obtained in the 2nd step of the two stage test (in this comparison the ratio R1/R22) is often close to one. In cases of chloride, sulfate and DOC the ratio R1/R22 was close to one except one laboratory. The ratio R1/R22 was also close to one in the determination of cadmium, molyb-

denium, nickel and zinc, but it was higher than one in the determination of chromium and lower than one in the determination of copper. The leaching properties of copper and chromium are different and also the concentration of chromium was much higher than concentration of copper in the eluates.

When the organizing laboratory determined ecotoxicity using the RET test, EC50 values obtained from the eluates of the participating laboratories in the one stage batch leaching test were fairly similar. Also EC50 values obtained by three participants using the luminescent bacteria test were fairly similar.

The evaluation of the laboratory performance was carried out using z score. In this interlaboratory comparison 83 % of the results were satisfactory, when the total target deviation varied from 10 % to 35 % at the 95 % confidence interval. The target deviation was from 10 % to 15 % for the results of the one stage batch leaching test, when the concentration of the metals were measured at the organizing laboratory. In other cases the target deviation was from 20 % to 35 % except the pH value (0.4 pH unit) and conductivity (from 10 % to 15 %).

The SYKE interlaboratory comparison for leaching tests was carried out the first time. The test material was difficult to treat, because it was fine-ground and it contained a high amount of chloride. Consequently the results of the interlaboratory comparison can be regarded good.

In Finland, the batch leaching tests are recommended to be used for quality control and only in exceptional cases for basic characterization of wastes according to the waste landfill acceptance criteria. Primarily for basic characterization testing of wastes the percolation test (CEN/TS 14405) shall be used. More the interlaboratory comparison for leaching test are needed in future. Above all, it is important, that laboratories develop ability to carry out the percolation test as well.

KIRJALLISUUS

1. SFS-EN 12457-2. Jätteiden karakterisointi. Liukoisuus. Jauhemaisten tai rakeisten jättemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 2: Yksivaiheinen ravistelutesti uuttoliuoksen ja kiinteän jätteen suhteessa 10 l/kg jätteen raekoon ollessa alle 4 mm (raekoon pienentäminen tarvittaessa).
Chracterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction).
2. SFS-EN 12457-3. SFS-EN 12457-3. Jätteiden karakterisointi. Liukoisuus. Jauhemaisten tai rakeisten jättemateriaalien ja lietteiden liukoisuuden laadunvalvontatesti. Osa 3: Kaksivaiheinen ravistelutesti uuttoliuoksen ja kiinteän jätteen suhteessa 2 ja 8 l/kg jätteille, joiden kiinteä osuus on suuri ja raekoko alle 4 mm (raekoon pienentäminen tarvittaessa).
Chracterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. Part 3: Two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg and 8 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction).
3. Read, H.W., Harkin, J.M., Gustavson, K.E., 1998. Environmental applications with submicrochondrial particles, in Microscale testing in aquatic toxicology ed. PG Wells, K Lee and C Blaise, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, p. 32.

4. Wahlström, M., Laine-Yli-joki, J., Vestola, E., Vaajasaari, K., Joutti, A., 2006. Jätteiden kaatopaikkakelpoisuuden toteaminen. Ympäristöhallinnon ohjeita 2/2006. Ympäristöministeriö.
5. ISO/IEC Guide 43, 1996. Proficiency Testing by Interlaboratory Comparison - Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes.
6. ILAC Guidelines for Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes, 2000. ILAC Committee on Technical Accreditation Issues. ILAC-G13:2000.
7. ISO13528, 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
8. Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., 2005. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report, Draft). International Union of Pure and Applied Chemistry. Analytical, Applied and Clinical Chemistry Division, Interdivisional Working Party for Harmonization of Quality Assurance Schemes for Analytical Laboratories.
9. Van der Sloot, H.A., Heasman, L., Quavauviller, Ph., 1997. Harmonization of leaching/extraction tests. Elsevier Science B. V., Amsterdam (ISBN 0-444-82808-7)

LIITE 1. PÄTEVYYSKOKEESEEN 9/2006 OSALLISTUNEET LABORATORIOT**Appendix 1. Participants in the proficiency test 9/2006**

AnalyCen Nordic AB, Lidköping, Sweden
Boliden Kokkola Oy, Kokkola
Ekokem Oy Ab, Riihimäki
Ewica Laboratoriot, Kouvola
Helsingin kaupungin ympäristölaboratorio, Helsinki
Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy, Hollola
Insinööritoimisto Paavo Ristola Oy, Teollisuus- ja voimalaitos, Vantaa
Lahden tiede- ja yrityspuisto Oy, Lahden tutkimuslaboratorio, Lahti
Nablabs ympäristöanalytiikka, Espoo
Neste Oil Oyj, Kehittäminen ja laboratoriot (orgaaninen), Porvoo
Outokumpu Research Oy, Pori
Outokumpu Tornio Works, Tornio
Pirkanmaan ympäristökeskus, Tampere
SGS Inspection Services Oy, Hamina
Suomen ympäristöpalvelu Oy, Oulu
UPM Tutkimuskeskus, Lappeenranta
VTT, jätteiden hyötykäyttö, Espoo

LIITE 2. NÄYTTEEN SOVELTUVUUSTESTAUSKEN TULOKSET*Appendix 2. Results of preliminary testing***1-vaiheinen ravistelutesti**

	mg/kg	mg/kg	X mg/kg
Määrittäminen	N1/1	N1/2	
As	0,98	0,99	0,99
Ba	12,0	11,6	11,8
Cd	8,69	8,57	8,63
Cl	223431	223791	223611
Cr	333	328	330
Cu	17,0	16,0	16,5
DOC	71,0	69,0	70
Mo	196	194	195
Ni	39,4	38,6	39
Pb	0,060	0,060	0,06
Sb	0,960	0,960	0,96
SO ₄	17819	17919	17869
Zn	244	242	243
pH	6,7	6,8	6,75
sähkönjoht. mS/m	6060	5950	6005

2-vaiheinen ravistelutesti

	L/S2		X- L/S2 mg/kg	LS10		X – L/S10 mg/kg
Määrittäminen	N1	N2		N1	N2	
As	0,44	0,48	0,46	1,15	1,18	1,17
Ba	21	20,9	21	20,1	20,5	20,3
Cd	7,99	7,97	7,98	9,12	9,23	9,18
Cl	206774	205421	206098	159434	164250	161842
Cr	143	147	145	281,9	288	285
Cu	32,1	31,0	31,6	29,4	29,2	29,3
DOC	56,1	52,0	54,1	67,7	66,0	66,9
Mo	41,76	41,86	41,81	207,7	209	208
Ni	39,7	38,9	39,3	43,3	43,0	43,2
Pb	1,17	1,08	1,13	0,93	0,89	0,91
Sb	0,554	0,532	0,527	0,969	0,947	0,958
SO ₄	2264	2264	2264	16370	16320	16370
Zn	352	348	350	317	321	319
pH	5,9	5,9	5,9	7,0	7,0	7
sähkönjoht. mS/m	19340	19300	19320	2437	2314	2376

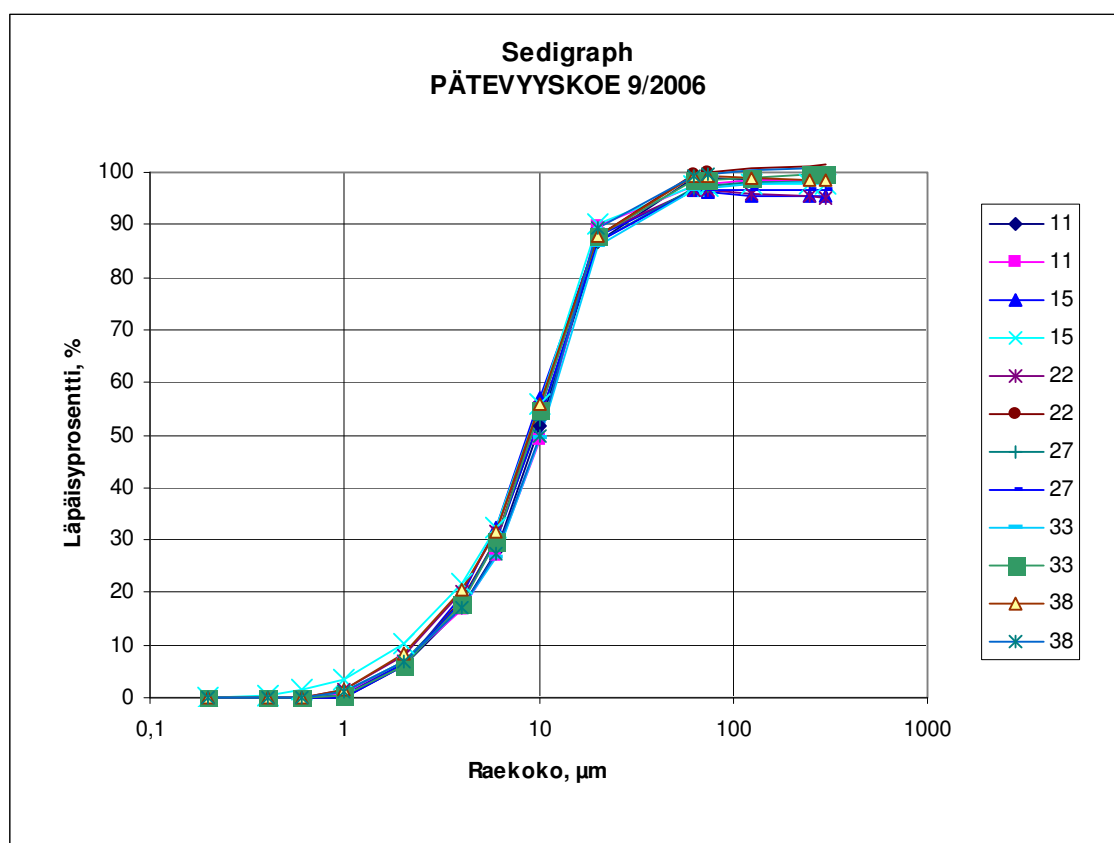
RET- testi				Valobakteeri- testi		
	1-vaiheinen	2- vaiheinen		1-vaiheinen	2- vaiheinen	
		L/S2	L/S10		L/S2	L/S10
EC50 (%)	3,5	0,4	12,7	49	4,9	>50

LIITE 3. NÄYTTEEN HOMOGEEENISUUDEN TESTAUS

Appendix 3. Testing of homogeneity

Sedigrafi-mittaus: Eri raekokojen läpäisy-% kuudessa eri näyteastiassa

	Raekoko/ Particle size, µm													
Pullo	300	250	125	74	63	20	10	6	4	2	1	0,6	0,4	0,2
11	98,6	98,6	98,6	98,9	98,7	86,7	51,7	27,9	17,3	5,9	0,0	0,0	0,0	0,0
11	98,5	98,4	98,3	97,9	97,5	89,6	49,1	27,0	16,8	6,7	0,8	0,0	0,0	0,0
15	95,3	95,4	95,6	96,2	96,4	88,0	56,9	32,3	19,4	6,2	0,0	0,0	0,0	0,0
15	97,7	97,7	97,6	97,3	97,3	90,1	56,0	32,5	21,5	10,4	3,4	1,5	0,3	0,0
38	98,3	98,4	98,9	99,2	99,1	87,8	56,0	31,7	20,4	8,5	1,7	0,0	0,0	0,0
38	100,7	100,6	100,4	99,8	99,3	89,4	49,7	27,3	17,3	6,9	1,2	0,0	0,0	0,0
22	95,2	95,3	95,7	96,4	96,5	88,3	55,3	31,4	20,2	8,0	1,4	0,0	0,0	0,0
22	101,5	101,3	100,8	100,1	99,6	87,9	54,7	30,2	18,8	6,6	0,4	0,0	0,0	0,0
27	98,0	98,0	98,2	97,5	97,0	86,7	52,9	29,9	18,3	6,8	1,1	0,0	0,0	0,0
27	96,5	96,5	96,4	96,6	96,6	86,8	53,1	29,6	18,1	6,3	0,4	0,0	0,0	0,0
33	98,2	98,1	97,6	96,8	96,4	85,8	49,4	26,6	17,0	6,8	1,2	0,0	0,0	0,0
33	99,5	99,5	99,0	98,5	98,6	88,0	54,6	29,6	18,0	6,1	0,3	0,0	0,0	0,0
X	98,2	98,2	98,1	97,9	97,8	87,9	53,3	29,7	18,6	7,1	1,0	0,1	0,0	0,0
s	1,9	1,8	1,6	1,3	1,2	1,3	2,8	2,1	1,5	1,3	0,9	0,4	0,1	0,0



Edellä olevat tuloksista laskettiin mittauksen hajonta ja näytteiden välinen hajonta eri raekoolle (300 – 2 µm) ja tulokset olivat seuraavat:

Raekoko Particle size µm	Läpäisy-% Percentage passing	S _{meas} %	S _{samp} %
300	98,2	2,1	? 0
250	98,2	2,0	? 0
125	98,1	1,8	? 0
74	97,4	1,3	0,4
63	97,8	1,2	0,3
20	87,9	1,3	? 0
10	53,3	2,5	1,3
6	29,7	1,6	1,4
4	18,6	1,2	0,9
2	7,1	1,4	? 0

Metallien määrittäminen näyteastioista:

Määrittäykset tehtiin kuudesta näyteastiasta rinnakkaismäärittäyksinä.

Metalli <i>Metal</i>	Pitoisuus <i>Concentration</i> mg/kg	s_{anal} %	s_{samp} %
As	1257	1,0	0,2
Ba	778,7	0,7	0,2
Cd	14,11	1,3	1,4
Cr	7751	4,3	0,2
Cu	3104	1,8	0,0
Mo	717,0	0,4	0,9
Ni	3831	5,1	0,3
Pb	794,1	0,8	0,8
Sb	86,1	2,3	1,4
Zn	4090	3,0	0,2

Koska alkuperäisen kiinteän näytteen määrittäminen ei sisältynyt vertailuun, tuloksille ei asetettu kriteerejä. Analysointiin liittyvä hajonta (s_{anal}) oli $< 5 \%$, joka oli riittävän pieni homogeenisuustarkasteluun. Hajonta eri pitoisuuksissa eri pulloissa (s_{samp}) oli enintään $1,4 \%$ pitoisuuksiltaan pienimmille metalleille kadmiumille ja antimonille. Muille metalleille s_{samp} oli $< 1 \%$, joten näytteet olivat riittävän homogeenisia.

Metallien määrittäminen uutteisista:

Määrittäykset tehtiin kolmesta uuttoluoksesta rinnakkaismäärittäyksinä.

1-vaiheinen ravistelutesti

Metalli <i>Metal</i>	Pitoisuus <i>Concentration</i> mg/l	s_{anal} %	s_{samp} %
As	0,112	1,0	2,2
Ba	1,06	0,7	0,7
Cd	0,789	0,7	? 0
Cr	34,24	0,7	0,7
Cu	1,71	0,8	1,5
Mo	18,16	0,4	0,3
Ni	3,75	0,5	0,9
Pb	0,0054	3,1	7,7
Sb	0,106	0,6	0,9
Zn	23,37	0,7	0,5
Cl	21600	0,0	2,0
SO ₄	1722	1,0	2,9
DOC	6,47	1,4	1,2

Analysointiin liittyvä hajonta (s_{anal}) oli $< 4 \%$. Hajonta eri pulloista (s_{samp}) tehtyjen uutteisien pitoisuuksissa oli enintään $2,9 \%$ lukuun ottamatta pitoisuudeltaan pienintä metallia kadmiumia.

2-vaiheinen ravistelutesti, L/S 2

Metalli <i>Metal</i>	Pitoisuus <i>Concentration</i> mg/l	S _{anal} %	S _{samp} %
As	0,190	2,0	2,8
Ba	7,92	0,5	4,9
Cd	3,14	0,5	1,3
Cr	59,87	0,5	1,0
Cu	16,76	0,6	5,9
Mo	16,35	0,6	1,6
Ni	0,064	0,4	2,2
Pb	0,569	0,3	2,8
Sb	0,328	0,3	1,6
Zn	163,8	0,7	1,7
Cl	103000	0,0	1,0
SO ₄	1117	1,0	? 0
DOC	24,79	0,3	0,9

Analysointiin liittyvä hajonta (s_{anal}) oli < 2 %. Hajonta eri pulloista (s_{samp}) tehtyjen uutteen pitoisuuksissa oli enintään 5,9 %.

2-vaiheinen ravistelutesti, L/S 8

Metalli <i>Metal</i>	Pitoisuus <i>Concentration</i> mg/l	S _{anal} %	S _{samp} %
As	0,095	1,8	1,7
Ba	0,380	0,6	9,2
Cd	0,253	1,8	7,9
Cr	19,12	0,5	2,7
Cu	0,518	1,6	8,9
Mo	19,74	0,6	2,6
Ni	1,30	1,1	7,1
Pb	0,001	2,1	17
Sb	0,070	0,4	3,2
Zn	5,074	0,6	11
Cl	6987	0,1	6,1
SO ₄	1675	0,2	0,8
DOC	2,87	1,7	? 0

Analysointiin liittyvä hajonta (s_{anal}) oli < 2,1 %. Hajonta eri pulloista (s_{samp}) tehtyjen uutteen pitoisuuksissa oli enintään 17 %. Pitoisuudet olivat huomattavasti pienempiä kuin kahdessa edellä mainitussa tapauksessa, mikä osaltaan vaikutti analyysituloksen hajontaan.

LIITE 4. LABORATORIOILTA SAATU PALAUTE*Appendix 4. Comments sent by the participants*

Laboratorio <i>Laboratory</i>	Kommentit tuloksista <i>Comments on results</i>	SYKE:n toimenpide <i>Action/SYKE</i>
16	<p>Jäte oli jokseenkin suolainen – olisi voinut olla helpompi määrittää.</p> <p>Oliko kaikilla osallistujilla suuren sähkönjohtavuuden määrittämiseen soveltuvat elektrodit ja mitkä olivat ko. elektrodien kennova-kiot?</p> <p>Olivatko osanottajat huomioineet näytteen laimentamisen, jos uutteen sähkönjohtavuus oli > 7500 mS/m?</p> <p>Laimentaminen ? nostaa määrittämisrajoja ja saadaan pienempiä tuloksia?</p> <p>Analysointi väkevästä liuoksesta ? saadaan pienet määrittämisrajat?</p> <p>Olivatko osallistujat tehneet DOC-määrittämisessä saantokokeita? DOC voi vapautua heikosti suolaisista vesistä. Näytettä on laimentettava ja tarkistettava matriisin toimivuus saantokokeilla.</p> <p>Ehdotetaan, että suodokset L/S2 ja L/S8 yhdistetään, oikeassa suhteessa ja analysoidaan vain yksi suodos. Tällöin häiriöt vähenisivät, määrittämisrajat saataisiin pidettyä alhaisina ja analysointikustannukset laskisivat. Testattu ko. labrassa ja tulokset olivat samat kuin erillisistä suodoksista analysoidaessa ja laskettaessa niistä L/S 10 liukoisuus.</p>	<p>Näytteen laatu: huomioidaan seuraavassa vertailussa.</p> <p>Menetelmistä pyydetty lisätietoja osallistujilta</p>
12	Ravistelunopeus liian suuri (300 rpm)	Ei toimenpiteitä
7	2-vaiheisen testin tulokset poikkesivat vertailuarvosta. Testi tehty uudelleen ja raportoitu tulokset, jotka olivat lähempänä vertailuarvoja kuin itse pätevyyskokeessa annetut tulokset.	Ei toimenpiteitä
5	Tulosten toimittamisen yhteydessä laboratorio unohti kirjata 2-vaiheisen testin kloriditulokset.	Tulokset lisätty tiedostoon

LIITE 5. MENETELMÄT

Appendix 5. Methods

1) Uutteen valmistus: 1-vaiheinen testi

Lab	Massa M _w (kg)	Uuton kuvaus	T (°C)	Liukoksen V (l)	Neste/kiinteä faasin erottelu	Ravistelun ja suodatuksen välinen aika t (min)	Suodatuksen kesto(min)	Uutteen tilavuus VE (l)	Mittaustulokset pH, γ ₂₅ mS/m, T (°C)	Laimennos
1	1: 0,09251 2: 0,09235	PE-pullot, 1 l Pyörivä rav., 10 rpm	21-22	1: 0,89984 2: 0,89834	vakuumisuodatus 0,45 μm membraani	1: 12 2: 12	1: 27 2: 34	1: 0,87752 2: 0,87835	1: 6,7; 6400; 20,0 2: 6,83; 6400; 19,5	Ei
2	0,092	Säilöpullo, 1 l Tasorav., 90 rpm	n. 25	0,898	suodatus alipai- neessa, 0,45 μm	< 30 min	Ei mitattu	Ei mitattu	1: 6,57; 7040 2: 6,61; 7040	ionit 1-1000x metallit: 10x
3	0,091	PE-pullot, 1 l, Pyörivä rav., 10 rpm	22	0,9	membraanisuoatatin 0,45 μm	15	90	0,8	7; 5425; 22	metallit 2-50x
4	1: 0,0934 2: 0,0938	PPE-HD-pullot (1,5 l) Pyörivä rav., 10 rpm	n. 25	0,897	membraani 0,45 μm			1: 0,810 2: 0,820	1: 6,59; 6470; 20,5 2: 6,63; 6530; 20,9	
5	0,09283	Lasipullot, 1l, Pyörivä rav., 8 rpm		0,897	membraani 0,45 μm	15	30	0,83	6,99; 5680; 20,9	ionit: 50-2000x metallit: 20-100x
7	0,09	PP-pullot, Pyörivä rav., 10 rpm	22	0,898	membraani 0,45 μm alipaineessa	15	20		6,7/6,6; 6000	SO ₄ 50x, Cl 400x metallit 10-100x
8	0,0932	Muovipullot, 1l Pyörivä rav., 8 rpm	22	0,8968	lasikuitu + membraani 0,45 μm	15	19	0,82	6,8; 5618; 22	metallit: 10x t. 100x ionit: 100-10000x
9	1: 0,090 2: 0,090	PE-pullot, 1 l, Pyörivä rav., 15 rpm	21	1: 0,90 l 2: 0,90 l	Membraani, 0,45 μm	15	30	n. 0,55	1: 6,65; 6260; 23,1 2: 6,65; 6270; 23,1	Cr: 10x, Mo: 5x, Zn: 50 x SO ₄ : 100x
10	0,0934	PE-pullo, 1 l, Pyörivä rav., 10 rpm	24	0,879	membraani 0,45 μm (+ esisuodatus)	10	50	1: 0,818 2: 0,828	1: 6,8; 6340; 24 2: 6,7; 6310; 24	metallit, SO ₄ : 25x γ ₂₅ : erik. kenno
11	0,09	Lasipullot, Pyörivä rav., 9 rpm	21	0,9	membraani 0,45 μm	45	45	1: 0,850 2: 0,860	1: 6,8; 6220; 21,4 2: 6,8; 6260; 21,2	Cl: 1250x SO ₄ : 125x
12	0,09	PE-pullo, 1 l, Pyörivä rav., 300 rpm	22	0,9	membraani 0,45 μm	15	15	0,13	6,8; 6178	SO ₄ : 100x, Cl: 1000x
13	0,0924	Lasipullot, 1l, Pyörivä rav., 7 rpm	21	0,898	suodatus alipai- neessa, 0,45 μm	20	20	Ei mitattu	6,6; 6420; 22,3	
14	0,0466	Lasi-erlenmayer, 1l Tasorav., 100 rpm	22	0,4484	membraani 0,45 μm	15	30	n. 0,25	6,5; 5875; 22	SO ₄ 100x, Cl 200x, metallit 10-100x
15	1: 0,09098 2: 0,09096	Lasipullot, 1l, Pyörivä rav., 10 rpm	24	0,899	membraani 0,45 μm	15	13	0,855	6,6; 6030; 23,5	SO ₄ : 100x Cr, Mo, Zn: 5-50
16	1: 0,1747 2: 0,1752	HDPE-pullot, 2l, Pyörivä rav., 10 rpm	23	1: 1,747 2: 1,749	membraani, 0,45 μm	1: 20 2: 40	1: 44 2: 60	1: 1,379 2: 1,621	1: 6,59; 5930; 23 2: 6,49; 6030; 23,1	Ei

Lab 6: ei tehnyt 1-vaiheista testiä; Lab 17: samat menettelyt kuin Lab 16

2) Uutteen valmistus: 2-vaiheinen testi

Lab	Massa M _w (kg)	Uuton kuvaus	T (°C)	Liuoksen V (l)	Neste/kiinteä faasin erottelu	Ravistelun ja suodatuksen välinen t (min)	Suodatuksen kesto (min)	Uutteen V (l)	Mittaustulokset pH, γ 25 mS/m, T (°C)	Laimennos
1	0,1794	PE-pullot, 0,5l + 2 l, Pyörivä rav., 10 rpm	21-23	L ₂ : 0,34533 L ₈ : 1,39932	vakuumisuodatus membraani 0,45 μm	L/S 2: 11 L/S 8: 12	L/S 2: 10 L/S 8: 59	VE ₁ : 0,25004 VE ₂ : 1,40528	L/S2: 5,2; 23000; 20,0 L/S8: 7,0; 3300; 20,5	Ei
2	0,103	Säilöpullo, 1 l Tasorav., 90 rpm	n. 25	L ₂ : 0,197 L ₈ : 0,797	suodatus alipaineessa, 0,45 μm	< 30	Ei mitattu	VE ₁ : 0,106	L/S2: 5,91; 22200 L/S8: 7,01; 3370	ionit 1-1000x metallit: 10x
3	0,175	PE- pullot, 1 l, Pyörivä rav., 10 rpm	22	L ₂ : 0,32 L ₈ : 1,4	membraanisuoatatin 0,45 μm	10	120	VE ₁ : 0,325 VE ₂ : 1	L/S2: 5,88; 15800; 22 L/S8: 7,23; 1900; 22	metallit 2-50x
4	0,1816	PPE-HD-pullot , 1,5 l Pyörivä rav., 10 rpm	n. 25	L ₂ : 0,344 L ₈ : 1,4	membraani 0,45 μm			VE ₁ : 0,257 VE ₂ : 0,586	L/S2: 5,77; 22300; 21,4 L/S8: 6,97; 2600; 21,1	
5	0,1805	Lasipullot, 0,5 l + 2 l, Pyörivä rav., 8 rpm		0,897	membraani 0,45 μm	n. 20	40 + sentrif. 10	VE ₁ : 0,27 VE ₂ : 1,34	L/S2: 6,1; 14500; 23,1 L/S8: 7,3; 1800; 23,3	ionit: 50-2000x metallit 20-100x
6	0,1748	Lasipullot, Pyörivä rav., 10 rpm	n. 22	L ₂ : 0,377 L ₈ : 1,353	laskeutus+sentrif. +imusuodatus 0,45 μm	10	20	VE ₁ : 0,2658 VE ₂ : 0,4	L/S2: 5,94; 1644; 22,5 L/S8: 7,08; 239; 22,0	SO ₄ : 20x, Cl:250x Metallit: 5-100x
7	0,175	PP-pullot, 0,5l + 2 l, Pyörivä rav., 10 rpm	22	L ₂ : 0,347 L ₈ : 1,4	membraani 0,45 μm alipaineessa	15		VE ₁ : 0,27	L/S2: 6,0; 20000 L/S8: 7,0; 2300	SO ₄ : 50x, Cl:400x metallit 10-100x
8	0,18117	Muovipullot, 0,5 + 1 l Pyörivä rav., 8 rpm	21	L ₂ : 0,34384 L ₈ : 1,4	Lasikuitu+ membraani 0,45 μm	10	L/S 2: 30 L/S 8: 44	VE ₁ : 0,236 VE ₂ : 1,376	L/S2: 5,67; >20000; 20,7	metallit
10	0,1038	PE- pullo, 1 l Pyörivä rav., 10 rpm	24	L ₂ : 0,196 L ₈ : 0,800	membraani 0,45 μm (+ esisuodatus)	5	L/S 2: 20 L/S 8: 50	VE ₁ : 0,118 VE ₂ : 0,718	L/S2: 6,0; 22000, 24 L/S8: 7,1; 3360, 24	metallit, SO ₄ : 25x γ 25: erik. kenno
11	0,1036	Lasipullot, Pyörivä rav., 9 rpm	21	L ₂ : 0,1964 L ₈ : 0,800	membraani 0,45 μm	45	45	VE ₁ : 0,15 VE ₂ : 0,775	L/S2: 5,9; 22400; 21,3 L/S8: 7,1; 2460; 21,3	SO ₄ : 125-500x, Cl: 500-10000x
12	0,175	PE- pullo, 0,5l + 2 l, Pyörivä rav., 300 rpm	22	L ₂ : 0,345 L ₈ : 1,4	L/S2: lasikuitusuodatin + membraani 0,45 μm L/S8:membraani 0,45 μm	15	15	VE ₁ : 0,13 VE ₂ : 0,15	L/S2: 5,9; >20000 L/S8: 6,7; 4203	SO ₄ : 100x, Cl: 1000x
13	0,1029	Lasipullot, 1l, Pyörivä rav., 7 rpm	21	L ₂ : 0,197 L ₈ : 0,797	suodatus alipaineessa, 0,45 μm	20	20	VE ₁ : 0,135	L/S2: 5,9; 22600; 22,7 L/S8: 6,9; 2900; 22,4	
15	0,17686	Lasipullot, 0,5 l +2 l, Pyörivä rav., 10 rpm	24	L ₂ : 0,348 L ₈ : 1,4	membraani 0,45 μm	15	L/S 2: 20 L/S 8: n.70	VE ₁ : 0,270 VE ₂ : 1,400	L/S2: 5,77; 21300; 23,1 L/S8: 6,93; 2270; 23,5	SO ₄ : 100x Cr, Mo, Zn: 5-50
16	0,1765	HDPE-pullot, 2l, Pyörivä rav., 10 rpm	23	L ₂ : 0,353 L ₈ : 1,333	membraani 0,45 μm	L/S2: 34 L/S8: 45	L/S2: 34 L/S8: 45	1: 0,2609 2: 1,187	L/S2: 5,93; 21800; 23 L/S8: 6,98; 3090; 23	L/S2: 5x

Lab 9: ei tehnyt 2-vaiheista testiä, Lab 17: samat menettelyt kuin Lab 16

3) Mittausmenetelmät*3) Measurement methods*

Lab	Metallit	SO ₄	Cl	DOC	Myrkyllisyys
1	As, Pb, Sb/GAAS, muut/ ICP-AES	IC	IC	SFS-EN 1484	Valobakteeritesti SFS-EN ISO 11348-3 Kylmäkuivattu baktee- rireagenssi Biotox™ (Aboatox oy)
2	ICP-AES	IC	IC	SFS-EN 1484	Ei määritetty
3	ICP-OES	Ei määritetty			
4	ICP-OES	IC	IC	SFS-EN 1484	Ei määritetty
5	ICP-MS	IC	IC	TOC	Ei määritetty
6	ICP-MS	IC	IC	SFS-EN 1484 (IR)	Ei määritetty
7	ICP-MS ja ICP-OES	Nefelometria	Mohr-titraus	SFS-EN 1484 (IR)	Valobakteeritesti SFS-EN ISO 11348-3 Kylmäkuivattu baktee- rireagenssi Biotox™ (Aboatox oy)
8	ICP-OES	IC	IC	SFS-EN 1484 (Schimadzu)	Ei määritetty
9	AAS	ISO 7027	Ei määritetty		
10	ICP-OES	ICP-OES	AgNO ₃ - titraus	Ei määritetty	Ei määritetty
11	As/GAAS, muut/ICP-OES	IC	IC	SFS-EN 1484	Ei määritetty
12	ICP-OES	IC	IC	TOC-suodatettu	Ei määritetty
13	ICP-MS	IC	IC	SFS-EN 1484 (IR)	Ei määritetty
14	ICP-AES	IC	IC	SFS-EN 1484 C-MAT 5500	Valobakteeritesti, SFS-EN ISO 11348-3, Biotox tm Vibrio Fis- cheri Toxicity Scree- ning Kit
15	GAAS, ICP-AES	IC	IC	TOC	Ei määritetty
16	ICP-OES	IC	SFS 3006	ASTM D 4839 (IR)	Ei määritetty

4) RET-testi*4) RET-test*

SYKEssä mitattiin osallistujien toimittamista 1-vaiheisen ravistelutestin uutteista myrkyllisyys RET-testillä (*reverse electron transport*).

LIITE 6. TULOSTEN VÄLISIÄ EROJA ERI NÄYTTEISSÄ

Appendix 6. Differences of the results obtained in analysis of different samples

Erot 1-ravisteluvaiheisen testin uutteiden tuloksissa

1-vaiheisen ravistelutestin uutteista metallit mitattiin sekä osallistujan laboratoriossa (R1) että SYKEN laboratoriossa (R12).

Metalli	Näytekoodi	X	s	n	Merkitsevä ero
As	R1	1,14	0,280	14	s, X
	R12	1,10	0,052	16	
Ba	R1	10,65	0,82	13	s
	R12	10,33	0,40	16	
Cd	R1	8,55	0,70	14	s, X
	R12	8,11	0,18	16	
Cr	R1	372,9	23,72	15	s, X
	R12	353,5	10,79	16	
Cu	R1	18,16	2,36	14	s
	R12	17,48	1,30	16	
Mo	R1	199,9	13,56	15	s
	R12	193,4	6,35	16	
Ni	R1	39,44	2,56	15	s
	R12	38,75	0,88	16	
Sb	R1	0,95	0,048	13	X
	R12	1,07	0,028	16	
Zn	R1	247,7	14,85	15	—
	R12	238,8	11,55	16	

Metalleille As, Cd, Cr ja Sb ero osallistuvassa laboratoriossa ja SYKEssä tehtyjen mittausten välillä oli merkitsevä. Tarkastelua ei tehty Pb:lle (2 tulosta näytteestä R1)

LIITE 7. VERTAILUARVON MÄÄRITTÄMINEN JA SEN MITTAUSEPÄVARMUUS

Appendix 7. Evaluation of the assigned values and their uncertainties

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>	Vertailuarvon mittausepävarmuus,U <i>Uncertainty of the assigned value, U</i>
As mg/kg	R1	1,14	8,1%
	R12	1,1	1,5 %
	R21	0,281	14 %
	R22	1,05	7,8%
Ba mg/kg	R1	10,6	2,6 %
	R12	10,3	1,2 %
	R21	18	9,5 %
	R22	17,5	7,4 %
Cd mg/kg	R1	8,55	2,7 %
	R12	8,11	0,7 %
	R21	7,2	5,0 %
	R22	7,9	6,0 %
Cl mg/kg	R1	232220	1,4 %
	R21	220380	0,4 %
	R22	234750	0,1%
γ_{25} mS/m	R1	6119	1,9 %
	R21	21995	1,0 %
	R22	2651	7,2 %
Cr mg/kg	R1	373	2,0 %
	R12	354	0,9 %
	R21	141	3,7 %
	R22	284	3,8 %
Cu mg/kg	R1	18,2	4,3 %
	R12	17,5	2,3 %
	R21	36,4	6,0 %
	R22	31,1	10 %
DOC mg/kg	R1	81,7	3,6 %
	R21	64,2	1,9 %
	R22	85,9	3,3 %
Mo mg/kg	R1	200	2,2 %
	R12	193	1,0 %
	R21	35,8	4,9 %
	R22	197	4,1 %
Ni mg/kg	R1	39,4	2,1 %
	R12	38,8	0,7 %
	R21	36,0	5,8 %
	R22	39,5	3,0 %
Pb mg/kg	R1	x)	x)
	R12	0,06	4,6 %
	R21	0,84	16 %
	R22	0,98	3,4 %

x) Vertailuarvoa ja sen epävarmuutta ei määritetty tulosten vähäisen lukumäärän vuoksi

Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>	Vertailuarvon mittausepävarmuus, U <i>Uncertainty of the assigned value, U</i>
pH	R1	6,70	0,5 %
	R21	5,89	0,6 %
	R22	7,03	0,6 %
RET-EC20 %	R13	1,07	5,6 %
RET-EC50 %	R13	3,04	1,3%
Sb mg/kg	R1	0,951	1,7 %
	R12	1,07	0,8 %
	R21	0,521	9,2 %
	R22	0,906	4,9 %
SO₄ mg/kg	R1	17710	1,6 %
	R21	2252	2,1 %
	R22	16625	1,4%
TO-EC20 %	R1	x)	x)
	R22	x)	x)
TO-EC50 %	R1	48,5	16 %
	R21	3,15	6,6 %
	R22	x)	x)
Zn mg/kg	R1	248	1,9 %
	R12	239	1,5 %
	R21	372	2,6 %
	R22	321	6,3 %

x) Vertailuarvoa ja sen epävarmuutta ei määritetty tulosten vähäisen lukumäärän vuoksi

- Vertailuarvo määritettiin robusti-keskiarvona.
- Mittausepävarmuus on laskettu robusti-keskihajonnan avulla:

$U = 2 * 1,23 * s_{rob} / \sqrt{p}$, missä, s_{rob} = robustikeskihajonta, p = tulosten lukumäärä
(95 % merkitsevyystaso)

Other samples/the uncertainty has been estimated on the basis of the robust standard deviation:

$U = 2 * 1,23 * s_{rob} / \sqrt{p}$, where, s_{rob} = the robust standard deviation, p = the number of the results
(95 % confidence level)

LIITE 8. TULOKSISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ*Appendix 8. Terms in the result tables***Laboratoriokohtaiset tulokset ja yhteenveto:**

Analyte	Analyytti (määrittäminen)
Unit	Yksikkö
Sample	Näytekoodi
z-Graphics	z-arvo – graafinen tulostus
z-value	z-arvon laskeminen
	$z = (x - X)/s$, missä
	x = yksittäisen laboratorion tulos
	X = vertailuarvo (the assigned value)
	s = kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo (s_{target}).
Outl test OK	Yes – tulos ei ole harha-arvo, tai merkintä testistä, minkä mukaan tulos on harha-arvo (Keskiarvo – H=Hampel, Rinnakkaistulosket: C=Cochran). Myös robustikäsittelyssä hylättiin tuloksia manuaalisesti (poikkeama vähintään > 50 %)
Assigned value	Vertailuarvo
2* Targ SD %	Kokonaiskeskihajonnan tavoitearvo (95 % merkitsevyystaso)
Lab's result	Osallistujan raportoima tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
Md.	Mediaani
Mean	Keskiarvo
R-mean	Robusti-keskiarvo
RSD	Robusti-keskihajonta
SD	Keskihajonta
SD %	Keskihajonta, %
Passed	Tilastokäsittelyssä olleiden tulosten lukumäärä
Missing	Esim. < DL
Num of labs	Osallistujien kokonaismäärä

Yhteenveto z-arvoista:A - hyväksytty ($-2 \leq z \leq 2$)p - kyseenalainen ($2 < z \leq 3$), positiivinen virhe, tulos > Xn - kyseenalainen ($-3 \leq z < -2$), negatiivinen virhe, tulos < XP- non- accepted ($z > 3$), positive error, the result >>> XN- non- accepted ($z < -3$), negative error, the result <<< X (X = the reference value)**Robust-statistiikka vertailuarvon laskemiseksi:**

Robust-keskiarvon laskeminen ja keskihajonnan laskeminen:

Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ($x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$) lasketaan ensimmäiset “robust”-keskiarvo ja –keskihajonta x^* ja s^* $x^* = \text{tulosten } x_i \text{ mediaani}$ ($i = 1, 2, \dots, p$) $s^* = 1,483 * \text{mediaani erotuksista } \%x_i - x^* \%$ ($i = 1, 2, \dots, p$)Jokaiselle tulokselle x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) lasketaan uusi arvo:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \phi, & \text{jos } x_i < x^* - \phi \\ x^* + \phi, & \text{jos } x_i > x^* + \phi \\ x_i & \text{muutoin} \end{cases}$$

Uudet keskiarvo ja –keskihajonta x^* ja s^* lasketaan seuraavasti:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

Keskiarvoa ja –keskihajontaa x^* ja s^* voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esim. kolmas merkitsevä numero ei enää muutu keskiarvossa ja –keskihajonnassa.

Results of each participants and the summary of the results:

Analyte

Unit

Sample

The code of the sample

z-Graphics

z score - the graphical presentation

z-value

$z = (x - X)/s$, where

x = the result of the individual participant

X = the reference value (the assigned value)

s = the target value for the total deviation (s_{target}).

Outl test OK

yes - the result passed the outlier test

H = Hampel test (a test of mean values), RC = Cochran (replicates)

In addition, in robust statistics results deviating at least > 50 % from the original robust mean have been rejected.

Assigned value

the reference value

2* Targ SD %

the target total standard deviation (95 % confidence interval).

Lab's result

the result reported by the participant (the mean value of the replicates)

Md.

Median

Mean

Mean

SD

Standard deviation

SD%

Standard deviation, %

Mean rob

Robust mean

SDrob

Robust standard deviation

SDrob %

Robust standard deviation-%

Passed

The results passed the outlier test

Missing

i.e. < DL

Num of labs

the total number of the participants

Summary on the z scores:

A - accepted ($-2 \leq z \leq 2$)

p - questionable ($2 < z \leq 3$), positive error, the result > X

n - questionable ($-3 \leq z < -2$), negative error, the result < X

P - non- accepted ($z > 3$), positive error, the result >>> X

N - non- accepted ($z < -3$), negative error, the result <<< X (X = the reference value)

Robust analysis/Calculation of the assigned values:

The items of data is sorted into increasing order, $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_p$.

Initial values for x^* and s^* are calculated as:

$X^* = \text{median of } x_i$ ($i = 1 \dots p$)

$S^* = 1.483 * \text{median of } |x_i - x^*|$ ($i = 1 \dots p$)

For each x_i is calculated:

$$\begin{aligned} x_i^* &= x^* - \varphi && \text{if } x_i < x^* - \varphi \\ x_i^* &= x^* + \varphi && \text{if } x_i > x^* + \varphi \\ x_i^* &= x_i && \text{otherwise} \end{aligned}$$

The new values of x^* and s^* are calculated from:

$$X^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1.134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p-1)}$$

The robust estimates x^* and s^* can be derived by an iterative calculation, i.e. by updating the values of x^* and s^* several times, until the process converges.

LIITE 9. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

Appendix 9. Results of each laboratory

Analyte	Sample	Unit	z-Graphics						Z-value	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	R-mean	SD rob	SD rob %	Pas-sed	R-ad-just-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2											
Laboratory 1																			
As	R1	mg/kg							-1,47	1,14	25	0,93	1,04	0,21	20,1	14	9	2	14
	R12	mg/kg							-0,545	1,1	10	1,07	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16
	R21	mg/kg							2,42	0,281	35	0,40	0,28	0,12	43,3	11	1	2	14
	R22	mg/kg							-0,327	1,05	35	0,99	1,15	0,40	34,9	10	2	2	14
Ba	R1	mg/kg							-0,61	10,65	20	10	10,4	0,99	9,5	18	7	0	13
	R12	mg/kg							-0,583	10,3	10	10	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16
	R21	mg/kg							0,741	18	30	20	17,2	5,63	32,6	12	1	0	13
	R22	mg/kg							0,191	17,5	30	18	17,5	4,66	26,5	10	3	0	13
Cd	R1	mg/kg							0,468	8,55	15	8,85	8,57	0,67	7,8	22	5	0	14
	R12	mg/kg							0,222	8,11	10	8,2	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16
	R21	mg/kg							1,11	7,2	20	8,0	6,87	1,39	20,2	10	4	0	14
	R22	mg/kg							1,52	7,9	20	9,1	8,06	1,75	21,7	10	4	0	14
Cl	R1	mg/kg							-0,622	232200	10	22500	2319	7674	3,3	14	11	0	13
	R21	mg/kg							-0,0603	221000	15	22000	2210	1920	0,9	8	5	0	13
	R22	mg/kg							0,306	234600	15	24000	2346	1029	4,4	9	4	0	13
conductivity	R1	mS/m							0,942	6112	10	6400	6097	364,	6	25	4	0	15
	R21	mS/m							0,609	22000	15	23000	2168	1054	4,9	8	4	2	14
	R22	mS/m							4,9	2651	10	3300	2586	689,	26,6	12	2	0	14
Cr	R1	mg/kg							-0,822	373	15	350	372	24,9	6,7	23	6	0	15
	R12	mg/kg							-0,0565	354	10	353	353,	10,7	3,1	14	2	0	16
	R21	mg/kg							-0,78	141	20	130	138,	18,0	13,0	10	4	0	14
	R22	mg/kg							-1,2	284	20	250	287,	35,5	12,3	12	2	0	14
Cu	R1	mg/kg							0,989	18,2	20	20	18,2	2,48	13,5	23	4	0	14
	R12	mg/kg							1,14	17,5	15	19	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16
	R21	mg/kg							1,39	36,4	30	44	34,9	8,26	23,6	13	1	0	14
	R22	mg/kg							1,48	31,1	30	38	32,6	11,2	34,5	13	1	0	14
DOC	R1	mg/kg							2,01	81,7	15	94	81,4	9,60	11,7	20	3	0	12
	R21	mg/kg							0,28	64,2	20	66	64,1	3,39	5,3	8	4	0	12
	R22	mg/kg							0,361	85,9	20	89	85,8	7,93	9,2	8	4	0	12
Mo	R1	mg/kg							-1,33	200	15	180	198,	14,0	7,1	26	3	0	15
	R12	mg/kg							-0,311	193	10	190	193,	6,34	3,3	15	1	0	16
	R21	mg/kg							-0,503	35,8	20	34	35,8	5,34	14,9	10	4	0	14
	R22	mg/kg							-0,863	197	20	180	197,	24,4	12,4	12	2	0	14
Ni	R1	mg/kg							0,88	39,4	15	42	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15
	R12	mg/kg							0,103	38,8	10	39	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16
	R21	mg/kg							0,889	36	25	40	35,1	7,13	20,3	13	1	0	14
	R22	mg/kg							1,11	39,5	25	45	40,8	6,31	15,4	10	4	0	14
Pb	R1	mg/kg										<0,50	4,15	5,37	129,	4	0	12	14
	R12	mg/kg								0,06		0,05	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16
	R21	mg/kg								0,84		1,2	0,99	0,51	52,2	9	2	3	14
	R22	mg/kg								0,98		1,0	0,93	0,55	59,7	5	1	8	14
pH	R1								0,253	6,7	5,9	6,75	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15
	R21								-0,449	5,89	6,8	5,8	5,89	0,10	1,8	12	2	0	14
	R22								-0,15	7,03	5,7	7,0	7,03	0,11	1,7	11	3	0	14
RET-EC20	R13	%								1,07		0,76	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15
RET-EC50	R13	%							0,461	3,04	10	3,11	3,03	0,12	4,1	12	3	0	15
Sb	R1	mg/kg							-1,69	0,951	20	0,79	0,95	0,12	12,9	14	9	1	13
	R12	mg/kg							-1,12	1,07	10	1,01	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16
	R21	mg/kg							-0,525	0,521	30	0,48	0,57	0,23	41,8	9	3	1	13
	R22	mg/kg							-0,706	0,906	30	0,81	1,02	0,24	24,2	9	3	1	13
SO4	R1	mg/kg							0,595	17710	15	18500	1774	861,	4,9	23	4	0	14
	R21	mg/kg							0,657	2252	20	2400	2252	140,	6,2	10	3	0	13
	R22	mg/kg							0,226	16630	20	17000	1662	671,	4	9	4	0	13
TO-EC50	R1	%								48,5		47	50,2	9,29	18,5	5	0	0	3
	R21	%								3,15		3,3	3,15	0,24	7,6	2	0	0	2
	R22	%										>50	3,15	0,24	7,6	0	0	2	2
Zn	R1	mg/kg							0,376	248	15	255	246,	13,9	5,7	24	5	0	15
	R12	mg/kg							1,25	239	10	254	238,	11,5	4,8	10	6	0	16
	R21	mg/kg							0,215	372	20	380	357	45,3	12,6	11	3	0	14
	R22	mg/kg							0,592	321	20	340	328,	70,8	21,5	12	2	0	14

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Sample	Unit	z-Graphics						Z-value	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	R-mean	SD rob	SD rob %	Pas-sed	R-ad-just-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2											
Laboratory 2																			
As	R1	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-5,05	1,14	25	0,42	1,04	0,21	20,1	14	9	2	14
	R12	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						1,46	1,1	10	1,18	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16
	R21	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-2,66	0,281	35	0,15	0,28	0,12	43,3	11	1	2	14
	R22	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-2,67	1,05	35	0,56	1,15	0,40	34,9	10	2	2	14
Ba	R1	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						1,5	10,65	20	12,25	10,4	0,99	9,5	18	7	0	13
	R12	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						5,63	10,3	10	13,2	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16
	R21	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-1,07	18	30	15,1	17,2	5,63	32,6	12	1	0	13
	R22	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-1,98	17,5	30	12,3	17,5	4,66	26,5	10	3	0	13
Cd	R1	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						0,881	8,55	15	9,115	8,57	0,67	7,8	22	5	0	14
	R12	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						2,34	8,11	10	9,06	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16
	R21	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-0,958	7,2	20	6,51	6,87	1,39	20,2	10	4	0	14
	R22	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-1,25	7,9	20	6,91	8,06	1,75	21,7	10	4	0	14
Cl	R1	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						2,36	232200	10	25960	2319	7674	3,3	14	11	0	13
	R21	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-0,448	221000	15	21357	2210	1920	0,9	8	5	0	13
	R22	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-1,37	234600	15	21050	2346	1029	4,4	9	4	0	13
conductivity	R1	mS/m	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						3,17	6112	10	7080	6097	364,	6	25	4	0	15
	R21	mS/m	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						0,124	22000	15	22200	2168	1054	4,9	8	4	2	14
	R22	mS/m	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						5,42	2651	10	3370	2586	689,	26,6	12	2	0	14
Cr	R1	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-1,97	373	15	318	372	24,9	6,7	23	6	0	15
	R12	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						0,113	354	10	356	353,	10,7	3,1	14	2	0	16
	R21	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-3,08	141	20	97,6	138,	18,0	13,0	10	4	0	14
	R22	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-2,89	284	20	202	287,	35,5	12,3	12	2	0	14
Cu	R1	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						0,907	18,2	20	19,85	18,2	2,48	13,5	23	4	0	14
	R12	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						3,73	17,5	15	22,4	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16
	R21	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-2,02	36,4	30	25,4	34,9	8,26	23,6	13	1	0	14
	R22	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-2,59	31,1	30	19,0	32,6	11,2	34,5	13	1	0	14
DOC	R1	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						1,52	81,7	15	91	81,4	9,60	11,7	20	3	0	12
	R21	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						1,2	64,2	20	71,9	64,1	3,39	5,3	8	4	0	12
	R22	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-0,477	85,9	20	81,8	85,8	7,93	9,2	8	4	0	12
Mo	R1	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-1,23	200	15	181,5	198,	14,0	7,1	26	3	0	15
	R12	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						0,829	193	10	201	193,	6,34	3,3	15	1	0	16
	R21	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-2,85	35,8	20	25,6	35,8	5,34	14,9	10	4	0	14
	R22	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-2,59	197	20	146	197,	24,4	12,4	12	2	0	14
Ni	R1	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-0,474	39,4	15	38	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15
	R12	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						2,17	38,8	10	43,0	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16
	R21	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-2,2	36	25	26,1	35,1	7,13	20,3	13	1	0	14
	R22	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-2,17	39,5	25	28,8	40,8	6,31	15,4	10	4	0	14
Pb	R1	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>									<0,09	4,15	5,37	129,	4	0	12	14
	R12	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>							0,06		0,06	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16
	R21	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>							0,84		0,818	0,99	0,51	52,2	9	2	3	14
	R22	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>							0,98		0,43	0,93	0,55	59,7	5	1	8	14
pH	R1		<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-0,556	6,7	5,9	6,59	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15
	R21		<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						0,0999	5,89	6,8	5,91	5,89	0,10	1,8	12	2	0	14
	R22		<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-0,0998	7,03	5,7	7,01	7,03	0,11	1,7	11	3	0	14
RET-EC20	R13	%	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>							1,07		0,93	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15
RET-EC50	R13	%	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-0,263	3,04	10	3,00	3,03	0,12	4,1	12	3	0	15
Sb	R1	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						45,8	0,951	20	5,305	0,95	0,12	12,9	14	9	1	13
	R12	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						0,374	1,07	10	1,09	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16
	R21	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						22	0,521	30	2,24	0,57	0,23	41,8	9	3	1	13
	R22	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						14,2	0,906	30	2,84	1,02	0,24	24,2	9	3	1	13
SO4	R1	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-0,158	17710	15	17500	1774	861,	4,9	23	4	0	14
	R21	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-0,231	2252	20	2200	2252	140,	6,2	10	3	0	13
	R22	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-0,015	16630	20	16600	1662	671,	4	9	4	0	13
Zn	R1	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						0,323	248	15	254	246,	13,9	5,7	24	5	0	15
	R12	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						4,1	239	10	288	238,	11,5	4,8	10	6	0	16
	R21	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-3,17	372	20	254	357	45,3	12,6	11	3	0	14
	R22	mg/kg	<div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div>						-3,46	321	20	210	328,	70,8	21,5	12	2	0	14

Analyte	Sample	Unit	z-Graphics						Z-value	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	R-mean	SD rob	SD rob %	Pas-sed	R-ad-just-ed	Mis-ging	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2											
Laboratory 3																			
As	R1	mg/kg							2,07	1,14	25	1,435	1,04	0,21	20,1	14	9	2	14
	R12	mg/kg							-1,27	1,1	10	1,03	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16
	R21	mg/kg							1,61	0,281	35	0,36	0,28	0,12	43,3	11	1	2	14
	R22	mg/kg							2,72	1,05	35	1,55	1,15	0,40	34,9	10	2	2	14
Ba	R1	mg/kg							-0,0939	10,65	20	10,55	10,4	0,99	9,5	18	7	0	13
	R12	mg/kg							0,194	10,3	10	10,4	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16
	R21	mg/kg							0,259	18	30	18,7	17,2	5,63	32,6	12	1	0	13
	R22	mg/kg							0,914	17,5	30	19,9	17,5	4,66	26,5	10	3	0	13
Cd	R1	mg/kg							0,507	8,55	15	8,875	8,57	0,67	7,8	22	5	0	14
	R12	mg/kg							-0,37	8,11	10	7,96	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16
	R21	mg/kg							1,4	7,2	20	8,21	6,87	1,39	20,2	10	4	0	14
	R22	mg/kg							1,83	7,9	20	9,35	8,06	1,75	21,7	10	4	0	14
conductivity	R1	mS/m							-2,25	6112	10	5425	6097	364,	6	25	4	0	15
	R21	mS/m							-3,75	22000	15	15800	2168	1054	4,9	8	4	2	14
	R22	mS/m							-5,67	2651	10	1900	2586	689,	26,6	12	2	0	14
Cr	R1	mg/kg							-0,143	373	15	369	372	24,9	6,7	23	6	0	15
	R12	mg/kg							-0,17	354	10	351	353,	10,7	3,1	14	2	0	16
	R21	mg/kg							1,7	141	20	165	138,	18,0	13,0	10	4	0	14
	R22	mg/kg							1,23	284	20	319	287,	35,5	12,3	12	2	0	14
Cu	R1	mg/kg							0,275	18,2	20	18,7	18,2	2,48	13,5	23	4	0	14
	R12	mg/kg							0	17,5	15	17,5	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16
	R21	mg/kg							0,769	36,4	30	40,6	34,9	8,26	23,6	13	1	0	14
	R22	mg/kg							2,19	31,1	30	41,3	32,6	11,2	34,5	13	1	0	14
Mo	R1	mg/kg							0	200	15	200	198,	14,0	7,1	26	3	0	15
	R12	mg/kg							-0,414	193	10	189	193,	6,34	3,3	15	1	0	16
	R21	mg/kg							1,79	35,8	20	42,2	35,8	5,34	14,9	10	4	0	14
	R22	mg/kg							0,711	197	20	211	197,	24,4	12,4	12	2	0	14
Ni	R1	mg/kg							0,406	39,4	15	40,6	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15
	R12	mg/kg							-0,361	38,8	10	38,1	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16
	R21	mg/kg							1,33	36	25	42,0	35,1	7,13	20,3	13	1	0	14
	R22	mg/kg							1,78	39,5	25	48,3	40,8	6,31	15,4	10	4	0	14
Pb	R1	mg/kg										<0,5	4,15	5,37	129,	4	0	12	14
	R12	mg/kg								0,06		0,05	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16
	R21	mg/kg								0,84		0,82	0,99	0,51	52,2	9	2	3	14
	R22	mg/kg								0,98		<1,2	0,93	0,55	59,7	5	1	8	14
pH	R1								1,54	6,7	5,9	7,005	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15
	R21								-0,0499	5,89	6,8	5,88	5,89	0,10	1,8	12	2	0	14
	R22								0,998	7,03	5,7	7,23	7,03	0,11	1,7	11	3	0	14
RET-EC20	R13	%								1,07		1,32	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15
RET-EC50	R13	%							1,97	3,04	10	3,34	3,03	0,12	4,1	12	3	0	15
Sb	R1	mg/kg							0,2	0,951	20	0,97	0,95	0,12	12,9	14	9	1	13
	R12	mg/kg							0,374	1,07	10	1,09	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16
	R21	mg/kg							0,499	0,521	30	0,56	0,57	0,23	41,8	9	3	1	13
	R22	mg/kg							0,618	0,906	30	0,99	1,02	0,24	24,2	9	3	1	13
Zn	R1	mg/kg							0,0538	248	15	249	246,	13,9	5,7	24	5	0	15
	R12	mg/kg							0,167	239	10	241	238,	11,5	4,8	10	6	0	16
	R21	mg/kg							0,86	372	20	404	357	45,3	12,6	11	3	0	14
	R22	mg/kg							2,74	321	20	409	328,	70,8	21,5	12	2	0	14

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Sample	Unit	z-Graphics						Z-value	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	R-mean	SD rob	SD rob %	Pas-sed	R-ad-just-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2											
Laboratory 4																			
As	R1	mg/kg							3,19	1,14	25	1,595	1,04	0,21	20,1	14	9	2	14
	R12	mg/kg							9,09	1,1	10	1,60	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16
	R21	mg/kg							1,28	0,281	35	0,344	0,28	0,12	43,3	11	1	2	14
	R22	mg/kg							2,34	1,05	35	1,48	1,15	0,40	34,9	10	2	2	14
Ba	R1	mg/kg							1,08	10,65	20	11,8	10,4	0,99	9,5	18	7	0	13
	R12	mg/kg							3,11	10,3	10	11,9	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16
	R21	mg/kg							1,19	18	30	21,2	17,2	5,63	32,6	12	1	0	13
	R22	mg/kg							0,571	17,5	30	19,0	17,5	4,66	26,5	10	3	0	13
Cd	R1	mg/kg							1,45	8,55	15	9,48	8,57	0,67	7,8	22	5	0	14
	R12	mg/kg							1,06	8,11	10	8,54	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16
	R21	mg/kg							1,29	7,2	20	8,13	6,87	1,39	20,2	10	4	0	14
	R22	mg/kg							0,899	7,9	20	8,61	8,06	1,75	21,7	10	4	0	14
Cl	R1	mg/kg							-0,062	232200	10	23150	2319	7674	3,3	14	11	0	13
	R21	mg/kg							0,784	221000	15	23400	2210	1920	0,9	8	5	0	13
	R22	mg/kg							0,42	234600	15	24200	2346	1029	4,4	9	4	0	13
conductivity	R1	mS/m							1,27	6112	10	6500	6097	364,	6	25	4	0	15
	R21	mS/m							0,185	22000	15	22300	2168	1054	4,9	8	4	2	14
	R22	mS/m							-0,385	2651	10	2600	2586	689,	26,6	12	2	0	14
Cr	R1	mg/kg							1,5	373	15	415	372	24,9	6,7	23	6	0	15
	R12	mg/kg							0,452	354	10	362	353,	10,7	3,1	14	2	0	16
	R21	mg/kg							0,993	141	20	155	138,	18,0	13,0	10	4	0	14
	R22	mg/kg							-0,0704	284	20	282	287,	35,5	12,3	12	2	0	14
Cu	R1	mg/kg							1,68	18,2	20	21,25	18,2	2,48	13,5	23	4	0	14
	R12	mg/kg							1,37	17,5	15	19,3	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16
	R21	mg/kg							0,806	36,4	30	40,8	34,9	8,26	23,6	13	1	0	14
	R22	mg/kg							0,793	31,1	30	34,8	32,6	11,2	34,5	13	1	0	14
DOC	R1	mg/kg							0,832	81,7	15	86,8	81,4	9,60	11,7	20	3	0	12
	R21	mg/kg							-0,888	64,2	20	58,5	64,1	3,39	5,3	8	4	0	12
	R22	mg/kg							-4	85,9	20	51,5	85,8	7,93	9,2	8	4	0	12
Mo	R1	mg/kg							0,933	200	15	214	198,	14,0	7,1	26	3	0	15
	R12	mg/kg							-0,104	193	10	192	193,	6,34	3,3	15	1	0	16
	R21	mg/kg							0,391	35,8	20	37,2	35,8	5,34	14,9	10	4	0	14
	R22	mg/kg							0,203	197	20	201	197,	24,4	12,4	12	2	0	14
Ni	R1	mg/kg							1,78	39,4	15	44,65	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15
	R12	mg/kg							0,825	38,8	10	40,4	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16
	R21	mg/kg							1,51	36	25	42,8	35,1	7,13	20,3	13	1	0	14
	R22	mg/kg							1,68	39,5	25	47,8	40,8	6,31	15,4	10	4	0	14
Pb	R12	mg/kg								0,06		0,07	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16
	R21	mg/kg								0,84		1,20	0,99	0,51	52,2	9	2	3	14
	R22	mg/kg								0,98		1,09	0,93	0,55	59,7	5	1	8	14
pH	R1								-0,455	6,7	5,9	6,61	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15
	R21								-0,599	5,89	6,8	5,77	5,89	0,10	1,8	12	2	0	14
	R22								-0,299	7,03	5,7	6,97	7,03	0,11	1,7	11	3	0	14
RET-EC20	R13	%								1,07		1,00	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15
RET-EC50	R13	%							-2,96	3,04	10	2,59	3,03	0,12	4,1	12	3	0	15
Sb	R1	mg/kg							-1,34	0,951	20	0,823	0,95	0,12	12,9	14	9	1	13
	R12	mg/kg							-1,27	1,07	10	1,002	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16
	R21	mg/kg							0,499	0,521	30	0,56	0,57	0,23	41,8	9	3	1	13
	R22	mg/kg							-0,67	0,906	30	0,815	1,02	0,24	24,2	9	3	1	13
SO4	R1	mg/kg							0,557	17710	15	18450	1774	861,	4,9	23	4	0	14
	R21	mg/kg							-0,231	2252	20	2200	2252	140,	6,2	10	3	0	13
	R22	mg/kg							0,226	16630	20	17000	1662	671,	4	9	4	0	13
Zn	R1	mg/kg							2,1	248	15	287	246,	13,9	5,7	24	5	0	15
	R12	mg/kg							2,51	239	10	269	238,	11,5	4,8	10	6	0	16
	R21	mg/kg							0,215	372	20	380	357	45,3	12,6	11	3	0	14
	R22	mg/kg							0,748	321	20	345	328,	70,8	21,5	12	2	0	14

Analyte	Sample	Unit	z-Graphics						Z-value	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	R-mean	SD rob	SD rob %	Pas-sed	R-ad-just-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2											
Laboratory 5																			
As	R1	mg/kg							-0,983	1,14	25	1	1,04	0,21	20,1	14	9	2	14
	R12	mg/kg							0,182	1,1	10	1,11	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16
	R21	mg/kg							0,996	0,281	35	0,33	0,28	0,12	43,3	11	1	2	14
	R22	mg/kg							-0,272	1,05	35	1,00	1,15	0,40	34,9	10	2	2	14
Ba	R1	mg/kg							0,845	10,65	20	11,55	10,4	0,99	9,5	18	7	0	13
	R12	mg/kg							1,17	10,3	10	10,9	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16
	R21	mg/kg							2,37	18	30	24,4	17,2	5,63	32,6	12	1	0	13
	R22	mg/kg							1,56	17,5	30	21,6	17,5	4,66	26,5	10	3	0	13
Cd	R1	mg/kg							1,09	8,55	15	9,25	8,57	0,67	7,8	22	5	0	14
	R12	mg/kg							0,074	8,11	10	8,14	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16
	R21	mg/kg							4,93	7,2	20	10,75	6,87	1,39	20,2	10	4	0	14
	R22	mg/kg							3,34	7,9	20	10,54	8,06	1,75	21,7	10	4	0	14
Cl	R1	mg/kg							0,89	232200	10	24260	2319	7674	3,3	14	11	0	13
	R21	mg/kg							0,639	221000	15	23160	2210	1920	0,9	8	5	0	13
	R22	mg/kg							0,0904	234600	15	23620	2346	1029	4,4	9	4	0	13
conductivity	R1	mS/m							-1,58	6112	10	5630	6097	364,	6	25	4	0	15
	R21	mS/m							-4,54	22000	15	14500	2168	1054	4,9	8	4	2	14
	R22	mS/m							-6,42	2651	10	1800	2586	689,	26,6	12	2	0	14
Cr	R1	mg/kg							-0,483	373	15	359,5	372	24,9	6,7	23	6	0	15
	R12	mg/kg							0,0565	354	10	355	353,	10,7	3,1	14	2	0	16
	R21	mg/kg							-0,284	141	20	137	138,	18,0	13,0	10	4	0	14
	R22	mg/kg							-1,02	284	20	255	287,	35,5	12,3	12	2	0	14
Cu	R1	mg/kg							0,632	18,2	20	19,35	18,2	2,48	13,5	23	4	0	14
	R12	mg/kg							0,61	17,5	15	18,3	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16
	R21	mg/kg							0,256	36,4	30	37,8	34,9	8,26	23,6	13	1	0	14
	R22	mg/kg							0,472	31,1	30	33,3	32,6	11,2	34,5	13	1	0	14
DOC	R1	mg/kg							-0,432	81,7	15	79,05	81,4	9,60	11,7	20	3	0	12
	R21	mg/kg							-0,358	64,2	20	61,9	64,1	3,39	5,3	8	4	0	12
	R22	mg/kg							0,233	85,9	20	87,9	85,8	7,93	9,2	8	4	0	12
Mo	R1	mg/kg							0,433	200	15	206,5	198,	14,0	7,1	26	3	0	15
	R12	mg/kg							0,311	193	10	196	193,	6,34	3,3	15	1	0	16
	R21	mg/kg							4,83	35,8	20	53,1	35,8	5,34	14,9	10	4	0	14
	R22	mg/kg							1,42	197	20	225	197,	24,4	12,4	12	2	0	14
Ni	R1	mg/kg							0,0677	39,4	15	39,6	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15
	R12	mg/kg							0,206	38,8	10	39,2	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16
	R21	mg/kg							0,489	36	25	38,2	35,1	7,13	20,3	13	1	0	14
	R22	mg/kg							-0,182	39,5	25	38,6	40,8	6,31	15,4	10	4	0	14
Pb	R1	mg/kg										<0,1	4,15	5,37	129,	4	0	12	14
	R12	mg/kg								0,06		0,05	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16
	R21	mg/kg								0,84		2,1	0,99	0,51	52,2	9	2	3	14
	R22	mg/kg								0,98		<1,7	0,93	0,55	59,7	5	1	8	14
pH	R1								1,57	6,7	5,9	7,01	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15
	R21								1,2	5,89	6,8	6,13	5,89	0,10	1,8	12	2	0	14
	R22								1,55	7,03	5,7	7,34	7,03	0,11	1,7	11	3	0	14
RET-EC20	R13	%								1,07		1,16	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15
RET-EC50	R13	%							-0,461	3,04	10	2,97	3,03	0,12	4,1	12	3	0	15
Sb	R1	mg/kg							0,515	0,951	20	1	0,95	0,12	12,9	14	9	1	13
	R12	mg/kg							0,374	1,07	10	1,09	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16
	R21	mg/kg							3,95	0,521	30	0,83	0,57	0,23	41,8	9	3	1	13
	R22	mg/kg							2,31	0,906	30	1,22	1,02	0,24	24,2	9	3	1	13
SO4	R1	mg/kg							0,181	17710	15	17950	1774	861,	4,9	23	4	0	14
	R21	mg/kg							0,213	2252	20	2300	2252	140,	6,2	10	3	0	13
	R22	mg/kg							-0,0752	16630	20	16500	1662	671,	4	9	4	0	13
Zn	R1	mg/kg							0,107	248	15	250	246,	13,9	5,7	24	5	0	15
	R12	mg/kg							0,586	239	10	246	238,	11,5	4,8	10	6	0	16
	R21	mg/kg							0	372	20	372	357	45,3	12,6	11	3	0	14
	R22	mg/kg							0	321	20	321	328,	70,8	21,5	12	2	0	14

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Sample	Unit	z-Graphics						Z-value	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	R-mean	SD rob	SD rob %	Pas-sed	R-ad-just-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2											
Laboratory 6																			
As	R21	mg/kg							-1,57	0,281	35	0,204	0,28	0,12	43,3	11	1	2	14
	R22	mg/kg							-0,626	1,05	35	0,935	1,15	0,40	34,9	10	2	2	14
Ba	R21	mg/kg							1,41	18	30	21,8	17,2	5,63	32,6	12	1	0	13
	R22	mg/kg							1,45	17,5	30	21,3	17,5	4,66	26,5	10	3	0	13
Cd	R21	mg/kg							-4,36	7,2	20	4,06	6,87	1,39	20,2	10	4	0	14
	R22	mg/kg							-3,47	7,9	20	5,16	8,06	1,75	21,7	10	4	0	14
Cl	R21	mg/kg							-0,0603	221000	15	22000	2210	1920	0,9	8	5	0	13
	R22	mg/kg							0,875	234600	15	25000	2346	1029	4,4	9	4	0	13
conductivity	R21	mS/m							-12,3	22000	15	1640	2168	1054	4,9	8	4	2	14
	R22	mS/m							-18,2	2651	10	239	2586	689,	26,6	12	2	0	14
Cr	R21	mg/kg							1,14	141	20	157	138,	18,0	13,0	10	4	0	14
	R22	mg/kg							0,81	284	20	307	287,	35,5	12,3	12	2	0	14
Cu	R21	mg/kg							0,989	36,4	30	41,8	34,9	8,26	23,6	13	1	0	14
	R22	mg/kg							1,18	31,1	30	36,6	32,6	11,2	34,5	13	1	0	14
DOC	R21	mg/kg							0,483	64,2	20	67,3	64,1	3,39	5,3	8	4	0	12
	R22	mg/kg							0,0815	85,9	20	86,6	85,8	7,93	9,2	8	4	0	12
Mo	R21	mg/kg							-2,43	35,8	20	27,1	35,8	5,34	14,9	10	4	0	14
	R22	mg/kg							-0,965	197	20	178	197,	24,4	12,4	12	2	0	14
Ni	R21	mg/kg							1,6	36	25	43,2	35,1	7,13	20,3	13	1	0	14
	R22	mg/kg							1,9	39,5	25	48,9	40,8	6,31	15,4	10	4	0	14
Pb	R21	mg/kg								0,84		0,477	0,99	0,51	52,2	9	2	3	14
	R22	mg/kg								0,98		0,382	0,93	0,55	59,7	5	1	8	14
pH	R21								0,25	5,89	6,8	5,94	5,89	0,10	1,8	12	2	0	14
	R22								0,25	7,03	5,7	7,08	7,03	0,11	1,7	11	3	0	14
Sb	R21	mg/kg							-2,11	0,521	30	0,356	0,57	0,23	41,8	9	3	1	13
	R22	mg/kg							-0,493	0,906	30	0,839	1,02	0,24	24,2	9	3	1	13
SO4	R21	mg/kg							-0,32	2252	20	2180	2252	140,	6,2	10	3	0	13
	R22	mg/kg							-0,015	16630	20	16600	1662	671,	4	9	4	0	13
Zn	R21	mg/kg							0,833	372	20	403	357	45,3	12,6	11	3	0	14
	R22	mg/kg							1,84	321	20	380	328,	70,8	21,5	12	2	0	14
Laboratory 7																			
As	R1	mg/kg							1,82	1,14	25	1,4	1,04	0,21	20,1	14	9	2	14
	R12	mg/kg							0	1,1	10	1,1	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16
	R21	mg/kg							-1,65	0,281	35	0,20	0,28	0,12	43,3	11	1	2	14
	R22	mg/kg							28	1,05	35	6,2	1,15	0,40	34,9	10	2	2	14
Ba	R1	mg/kg							0,329	10,65	20	11	10,4	0,99	9,5	18	7	0	13
	R12	mg/kg							-0,194	10,3	10	10,2	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16
	R21	mg/kg							-2,89	18	30	10,2	17,2	5,63	32,6	12	1	0	13
	R22	mg/kg							18,9	17,5	30	67	17,5	4,66	26,5	10	3	0	13
Cd	R1	mg/kg							0	8,55	15	8,55	8,57	0,67	7,8	22	5	0	14
	R12	mg/kg							-0,395	8,11	10	7,95	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16
	R21	mg/kg							-9,24	7,2	20	0,55	6,87	1,39	20,2	10	4	0	14
	R22	mg/kg							26,7	7,9	20	29	8,06	1,75	21,7	10	4	0	14
Cl	R1	mg/kg							-0,191	232200	10	23000	2319	7674	3,3	14	11	0	13
	R21	mg/kg							-0,0603	221000	15	22000	2210	1920	0,9	8	5	0	13
	R22	mg/kg							-0,262	234600	15	23000	2346	1029	4,4	9	4	0	13
conductivity	R1	mS/m							-0,366	6112	10	6000	6097	364,	6	25	4	0	15
	R21	mS/m							-1,21	22000	15	20000	2168	1054	4,9	8	4	2	14
	R22	mS/m							-2,65	2651	10	2300	2586	689,	26,6	12	2	0	14
Cr	R1	mg/kg							-0,465	373	15	360	372	24,9	6,7	23	6	0	15
	R12	mg/kg							-0,735	354	10	341	353,	10,7	3,1	14	2	0	16
	R21	mg/kg							-7,16	141	20	40	138,	18,0	13,0	10	4	0	14
	R22	mg/kg							9,72	284	20	560	287,	35,5	12,3	12	2	0	14
Cu	R1	mg/kg							-0,11	18,2	20	18	18,2	2,48	13,5	23	4	0	14
	R12	mg/kg							-0,229	17,5	15	17,2	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16
	R21	mg/kg							-6,45	36,4	30	1,2	34,9	8,26	23,6	13	1	0	14
	R22	mg/kg							25,5	31,1	30	150	32,6	11,2	34,5	13	1	0	14
DOC	R1	mg/kg							-1,83	81,7	15	70,5	81,4	9,60	11,7	20	3	0	12
	R21	mg/kg							-0,966	64,2	20	58	64,1	3,39	5,3	8	4	0	12
	R22	mg/kg							-1,74	85,9	20	71	85,8	7,93	9,2	8	4	0	12
Mo	R1	mg/kg							-0,667	200	15	190	198,	14,0	7,1	26	3	0	15
	R12	mg/kg							-0,725	193	10	186	193,	6,34	3,3	15	1	0	16
	R21	mg/kg							1,17	35,8	20	40	35,8	5,34	14,9	10	4	0	14
	R22	mg/kg							-1,37	197	20	170	197,	24,4	12,4	12	2	0	14
Ni	R1	mg/kg							-0,135	39,4	15	39	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15
	R12	mg/kg							-0,515	38,8	10	37,8	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16
	R21	mg/kg							-7,33	36	25	3	35,1	7,13	20,3	13	1	0	14

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Sample	Unit	z-Graphics							Z-value	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	R-mean	SD rob	SD rob %	Pas-sed	R-ad-just-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3											
	R22	mg/kg							20,4	39,5	25	140	40,8	6,31	15,4	10	4	0	14	
Laboratory 7																				
Pb	R1	mg/kg										0,05	4,15	5,37	129,	4	0	12	14	
	R12	mg/kg								0,06		0,06	0,00	15,2	15	1	0	16		
	R21	mg/kg								0,84		<0,01	0,99	0,51	52,2	9	2	3	14	
	R22	mg/kg								0,98		3,8	0,93	0,55	59,7	5	1	8	14	
pH	R1								-0,253	6,7	5,9	6,65	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15	
	R21								0,549	5,89	6,8	6,0	5,89	0,10	1,8	12	2	0	14	
	R22								-0,15	7,03	5,7	7,0	7,03	0,11	1,7	11	3	0	14	
RET-EC20	R13	%								1,07		0,91	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15	
RET-EC50	R13	%							-0,658	3,04	10	2,94	3,03	0,12	4,1	12	3	0	15	
Sb	R1	mg/kg							0,515	0,951	20	1	0,95	0,12	12,9	14	9	1	13	
	R12	mg/kg							-0,561	1,07	10	1,04	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16	
	R21	mg/kg							-5	0,521	30	0,13	0,57	0,23	41,8	9	3	1	13	
	R22	mg/kg							11,7	0,906	30	2,5	1,02	0,24	24,2	9	3	1	13	
SO4	R1	mg/kg							-0,534	17710	15	17000	1774	861,	4,9	23	4	0	14	
	R21	mg/kg							-0,675	2252	20	2100	2252	140,	6,2	10	3	0	13	
	R22	mg/kg							-0,977	16630	20	15000	1662	671,	4	9	4	0	13	
TO-EC20	R1	%										20	24,3	4,58	18,8	3	0	0	2	
	R22	%										>50	24,3	4,58	18,8	0	0	1	1	
TO-EC50	R1	%								48,5		40	50,2	9,29	18,5	5	0	0	3	
	R21	%								3,15		3,0	3,15	0,24	7,6	2	0	0	2	
	R22	%										>50	3,15	0,24	7,6	0	0	2	2	
Zn	R1	mg/kg							0,107	248	15	250	246,	13,9	5,7	24	5	0	15	
	R12	mg/kg							-0,335	239	10	235	238,	11,5	4,8	10	6	0	16	
	R21	mg/kg							-9,7	372	20	11	357	45,3	12,6	11	3	0	14	
	R22	mg/kg							36,7	321	20	1500	328,	70,8	21,5	12	2	0	14	
Laboratory 8																				
As	R1	mg/kg							-1,89	1,14	25	0,871	1,04	0,21	20,1	14	9	2	14	
	R12	mg/kg							-1,4	1,1	10	1,023	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16	
	R21	mg/kg							-2,1	0,281	35	0,178	0,28	0,12	43,3	11	1	2	14	
	R22	mg/kg							-0,903	1,05	35	0,884	1,15	0,40	34,9	10	2	2	14	
Ba	R1	mg/kg							-0,422	10,65	20	10,2	10,4	0,99	9,5	18	7	0	13	
	R12	mg/kg							-0,194	10,3	10	10,2	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16	
	R21	mg/kg							-0,741	18	30	16,0	17,2	5,63	32,6	12	1	0	13	
	R22	mg/kg							-1,52	17,5	30	13,5	17,5	4,66	26,5	10	3	0	13	
Cd	R1	mg/kg							-0,288	8,55	15	8,365	8,57	0,67	7,8	22	5	0	14	
	R12	mg/kg							-0,0247	8,11	10	8,10	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16	
	R21	mg/kg							-0,208	7,2	20	7,05	6,87	1,39	20,2	10	4	0	14	
	R22	mg/kg							-0,165	7,9	20	7,77	8,06	1,75	21,7	10	4	0	14	
Cl	R1	mg/kg							-0,0792	232200	10	23130	2319	7674	3,3	14	11	0	13	
	R21	mg/kg							0,0543	221000	15	22190	2210	1920	0,9	8	5	0	13	
	R22	mg/kg							-0,387	234600	15	22780	2346	1029	4,4	9	4	0	13	
conductivity	R1	mS/m							-1,52	6112	10	5649	6097	364,	6	25	4	0	15	
	R21	mS/m								22000	15	>2000	2168	1054	4,9	8	4	2	14	
	R22	mS/m							-0,0604	2651	10	2643	2586	689,	26,6	12	2	0	14	
Cr	R1	mg/kg							-0,34	373	15	363,5	372	24,9	6,7	23	6	0	15	
	R12	mg/kg							-0,791	354	10	340	353,	10,7	3,1	14	2	0	16	
	R21	mg/kg							-0,355	141	20	136	138,	18,0	13,0	10	4	0	14	
	R22	mg/kg							-0,458	284	20	271	287,	35,5	12,3	12	2	0	14	
Cu	R1	mg/kg							-0,714	18,2	20	16,9	18,2	2,48	13,5	23	4	0	14	
	R12	mg/kg							-0,533	17,5	15	16,8	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16	
	R21	mg/kg							-0,494	36,4	30	33,7	34,9	8,26	23,6	13	1	0	14	
	R22	mg/kg							-0,9	31,1	30	26,9	32,6	11,2	34,5	13	1	0	14	
DOC	R1	mg/kg							-0,694	81,7	15	77,45	81,4	9,60	11,7	20	3	0	12	
	R21	mg/kg							0,187	64,2	20	65,4	64,1	3,39	5,3	8	4	0	12	
	R22	mg/kg							-0,326	85,9	20	83,1	85,8	7,93	9,2	8	4	0	12	
Mo	R1	mg/kg							0,0667	200	15	201	198,	14,0	7,1	26	3	0	15	
	R12	mg/kg							-0,518	193	10	188	193,	6,34	3,3	15	1	0	16	
	R21	mg/kg							0,168	35,8	20	36,4	35,8	5,34	14,9	10	4	0	14	
	R22	mg/kg							0,203	197	20	201	197,	24,4	12,4	12	2	0	14	
Ni	R1	mg/kg							0,694	39,4	15	41,45	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15	
	R12	mg/kg							0,103	38,8	10	39,0	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16	
	R21	mg/kg							0	36	25	36,0	35,1	7,13	20,3	13	1	0	14	
	R22	mg/kg							0,121	39,5	25	40,1	40,8	6,31	15,4	10	4	0	14	
Pb	R1	mg/kg										<0,10	4,15	5,37	129,	4	0	12	14	
	R12	mg/kg								0,06		0,062	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16	
	R21	mg/kg								0,84		0,656	0,99	0,51	52,2	9	2	3	14	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Sample	Unit	z-Graphics						Z-value	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	R-mean	SD rob	SD rob %	Passed	R-adjusted	Missing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+3											
	R22	mg/kg								0,98		<0,52	0,93	0,55	59,7	5	1	8	14
Laboratory 8																			
pH	R1								0,253	6,7	5,9	6,75	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15
	R21								-0,949	5,89	6,8	5,7	5,89	0,10	1,8	12	2	0	14
	R22								0,349	7,03	5,7	7,1	7,03	0,11	1,7	11	3	0	14
RET-EC20	R13	%								1,07		1,05	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15
RET-EC50	R13	%							0,789	3,04	10	3,16	3,03	0,12	4,1	12	3	0	15
Sb	R1	mg/kg							-0,878	0,951	20	0,867	0,95	0,12	12,9	14	9	1	13
	R12	mg/kg							0,411	1,07	10	1,092	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16
	R21	mg/kg							0,166	0,521	30	0,534	0,57	0,23	41,8	9	3	1	13
	R22	mg/kg							0,0073	0,906	30	0,907	1,02	0,24	24,2	9	3	1	13
SO4	R1	mg/kg							3,75	17710	15	22700	1774	861,	4,9	23	4	0	14
	R21	mg/kg							1,2	2252	20	2523	2252	140,	6,2	10	3	0	13
	R22	mg/kg							0,773	16630	20	17910	1662	671,	4	9	4	0	13
Zn	R1	mg/kg							-0,457	248	15	239,5	246,	13,9	5,7	24	5	0	15
	R12	mg/kg							-0,502	239	10	233	238,	11,5	4,8	10	6	0	16
	R21	mg/kg							-0,107	372	20	368	357	45,3	12,6	11	3	0	14
	R22	mg/kg							-0,561	321	20	303	328,	70,8	21,5	12	2	0	14
Laboratory 9																			
As	R12	mg/kg							-0,764	1,1	10	1,058	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16
Ba	R12	mg/kg							-0,194	10,3	10	10,2	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16
Cd	R12	mg/kg							-0,395	8,11	10	7,95	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16
conductivity	R1	mS/m							0,501	6112	10	6265	6097	364,	6	25	4	0	15
Cr	R1	mg/kg							1,14	373	15	405	372	24,9	6,7	23	6	0	15
	R12	mg/kg							-0,565	354	10	344	353,	10,7	3,1	14	2	0	16
Cu	R12	mg/kg							0	17,5	15	17,5	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16
Mo	R1	mg/kg							0,633	200	15	209,5	198,	14,0	7,1	26	3	0	15
	R12	mg/kg							-0,725	193	10	186	193,	6,34	3,3	15	1	0	16
Ni	R1	mg/kg							2,23	39,4	15	46	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15
	R12	mg/kg							-0,412	38,8	10	38	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16
Pb	R1	mg/kg										8,25	4,15	5,37	129,	4	0	12	14
	R12	mg/kg								0,06		0,06	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16
pH	R1								-0,253	6,7	5,9	6,65	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15
Sb	R12	mg/kg							0,374	1,07	10	1,09	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16
SO4	R1	mg/kg							0,647	17710	15	18570	1774	861,	4,9	23	4	0	14
Zn	R1	mg/kg							0,457	248	15	256,5	246,	13,9	5,7	24	5	0	15
	R12	mg/kg							-0,502	239	10	233	238,	11,5	4,8	10	6	0	16
Laboratory 10																			
As	R1	mg/kg							-0,983	1,14	25	1	1,04	0,21	20,1	14	9	2	14
	R12	mg/kg							0,673	1,1	10	1,137	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16
	R21	mg/kg							1,83	0,281	35	0,371	0,28	0,12	43,3	11	1	2	14
	R22	mg/kg							-0,49	1,05	35	0,960	1,15	0,40	34,9	10	2	2	14
Ba	R12	mg/kg							0	10,3	10	10,3	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16
Cd	R1	mg/kg							0,234	8,55	15	8,7	8,57	0,67	7,8	22	5	0	14
	R12	mg/kg							0,123	8,11	10	8,16	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16
	R21	mg/kg							0	7,2	20	7,20	6,87	1,39	20,2	10	4	0	14
	R22	mg/kg							0,177	7,9	20	8,04	8,06	1,75	21,7	10	4	0	14
Cl	R1	mg/kg							0,282	232200	10	23550	2319	7674	3,3	14	11	0	13
	R21	mg/kg							0,0483	221000	15	22180	2210	1920	0,9	8	5	0	13
	R22	mg/kg							-0,256	234600	15	23010	2346	1029	4,4	9	4	0	13
conductivity	R1	mS/m							0,419	6112	10	6240	6097	364,	6	25	4	0	15
Cr	R1	mS/m							0,245	22000	15	22400	2168	1054	4,9	8	4	2	14
	R21	mS/m							-1,44	2651	10	2460	2586	689,	26,6	12	2	0	14
	R2	mg/kg							-0,661	373	15	354,5	372	24,9	6,7	23	6	0	15
	R12	mg/kg							0,226	354	10	358	353,	10,7	3,1	14	2	0	16
Cu	R1	mg/kg							-0,993	141	20	127	138,	18,0	13,0	10	4	0	14
	R21	mg/kg							-0,704	284	20	264	287,	35,5	12,3	12	2	0	14
	R2	mg/kg							-1,4	18,2	20	15,65	18,2	2,48	13,5	23	4	0	14
	R12	mg/kg							-0,533	17,5	15	16,8	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16
Mo	R1	mg/kg							-1,35	36,4	30	29,0	34,9	8,26	23,6	13	1	0	14
	R21	mg/kg							-1,89	31,1	30	22,3	32,6	11,2	34,5	13	1	0	14
	R2	mg/kg							-0,233	200	15	196,5	198,	14,0	7,1	26	3	0	15
	R12	mg/kg							0,518	193	10	198	193,	6,34	3,3	15	1	0	16
Ni	R1	mg/kg							-0,391	35,8	20	34,4	35,8	5,34	14,9	10	4	0	14
	R21	mg/kg							0,0508	197	20	198	197,	24,4	12,4	12	2	0	14
	R2	mg/kg							-0,372	39,4	15	38,3	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15
	R12	mg/kg							0,103	38,8	10	39,0	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Sample	Unit	z-Graphics						Z-value	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	R-mean	SD rob	SD rob %	Pas-sed	R-ad just-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2											
	R21	mg/kg							-0,0444	36	25	35,8	35,1	7,13	20,3	13	1	0	14
Laboratory 10																			
Ni	R22	mg/kg							-0,162	39,5	25	38,7	40,8	6,31	15,4	10	4	0	14
Pb	R1	mg/kg										<5	4,15	5,37	129,	4	0	12	14
	R12	mg/kg								0,06		0,19	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16
	R21	mg/kg								0,84		3,0	0,99	0,51	52,2	9	2	3	14
	R22	mg/kg								0,98		<6	0,93	0,55	59,7	5	1	8	14
pH	R1								0,253	6,7	5,9	6,75	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15
	R21								0,549	5,89	6,8	6,0	5,89	0,10	1,8	12	2	0	14
	R22								0,349	7,03	5,7	7,1	7,03	0,11	1,7	11	3	0	14
RET-EC20	R13	%								1,07		0,93	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15
RET-EC50	R13	%							-0,132	3,04	10	3,02	3,03	0,12	4,1	12	3	0	15
Sb	R1	mg/kg							0,305	0,951	20	0,98	0,95	0,12	12,9	14	9	1	13
	R12	mg/kg							0,374	1,07	10	1,09	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16
	R21	mg/kg							1,01	0,521	30	0,60	0,57	0,23	41,8	9	3	1	13
	R22	mg/kg							0,324	0,906	30	0,95	1,02	0,24	24,2	9	3	1	13
SO4	R1	mg/kg							-0,143	17710	15	17520	1774	861,	4,9	23	4	0	14
	R21	mg/kg							0,591	2252	20	2385	2252	140,	6,2	10	3	0	13
	R22	mg/kg							0,183	16630	20	16930	1662	671,	4	9	4	0	13
Zn	R1	mg/kg							-0,618	248	15	236,5	246,	13,9	5,7	24	5	0	15
	R12	mg/kg							-0,167	239	10	237	238,	11,5	4,8	10	6	0	16
	R21	mg/kg							-1,07	372	20	332	357	45,3	12,6	11	3	0	14
	R22	mg/kg							-1,68	321	20	267	328,	70,8	21,5	12	2	0	14
Laboratory 11																			
As	R1	mg/kg							-0,281	1,14	25	1,1	1,04	0,21	20,1	14	9	2	14
	R12	mg/kg							0,727	1,1	10	1,14	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16
	R21	mg/kg							-2,05	0,281	35	0,18	0,28	0,12	43,3	11	1	2	14
	R22	mg/kg							3,54	1,05	35	1,7	1,15	0,40	34,9	10	2	2	14
Ba	R1	mg/kg							-0,329	10,65	20	10,3	10,4	0,99	9,5	18	7	0	13
	R12	mg/kg							0,388	10,3	10	10,5	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16
	R21	mg/kg							-0,667	18	30	16,2	17,2	5,63	32,6	12	1	0	13
	R22	mg/kg							-1,07	17,5	30	14,7	17,5	4,66	26,5	10	3	0	13
Cd	R1	mg/kg							-0,702	8,55	15	8,1	8,57	0,67	7,8	22	5	0	14
	R12	mg/kg							-0,764	8,11	10	7,8	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16
	R21	mg/kg							0	7,2	20	7,2	6,87	1,39	20,2	10	4	0	14
	R22	mg/kg							-0,506	7,9	20	7,5	8,06	1,75	21,7	10	4	0	14
Cl	R1	mg/kg							-0,105	232200	10	23100	2319	7674	3,3	14	11	0	13
	R21	mg/kg							0,0603	221000	15	22200	2210	1920	0,9	8	5	0	13
	R22	mg/kg							-0,205	234600	15	23100	2346	1029	4,4	9	4	0	13
conductivity	R1	mS/m							0,419	6112	10	6240	6097	364,	6	25	4	0	15
	R21	mS/m							0,245	22000	15	22400	2168	1054	4,9	8	4	2	14
	R22	mS/m							-1,44	2651	10	2460	2586	689,	26,6	12	2	0	14
Cr	R1	mg/kg							0,0536	373	15	374,5	372	24,9	6,7	23	6	0	15
	R12	mg/kg							0,0565	354	10	355	353,	10,7	3,1	14	2	0	16
	R21	mg/kg							0,496	141	20	148	138,	18,0	13,0	10	4	0	14
	R22	mg/kg							0,176	284	20	289	287,	35,5	12,3	12	2	0	14
Cu	R1	mg/kg							0,44	18,2	20	19	18,2	2,48	13,5	23	4	0	14
	R12	mg/kg							0,381	17,5	15	18	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16
	R21	mg/kg							0,659	36,4	30	40	34,9	8,26	23,6	13	1	0	14
	R22	mg/kg							0,836	31,1	30	35	32,6	11,2	34,5	13	1	0	14
DOC	R1	mg/kg							0,131	81,7	15	82,5	81,4	9,60	11,7	20	3	0	12
	R21	mg/kg							0,28	64,2	20	66	64,1	3,39	5,3	8	4	0	12
	R22	mg/kg							0,827	85,9	20	93	85,8	7,93	9,2	8	4	0	12
Mo	R1	mg/kg							0,2	200	15	203	198,	14,0	7,1	26	3	0	15
	R12	mg/kg							0	193	10	193	193,	6,34	3,3	15	1	0	16
	R21	mg/kg							0,0559	35,8	20	36	35,8	5,34	14,9	10	4	0	14
	R22	mg/kg							0	197	20	197	197,	24,4	12,4	12	2	0	14
Ni	R1	mg/kg							0,0338	39,4	15	39,5	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15
	R12	mg/kg							-0,103	38,8	10	38,6	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16
	R21	mg/kg							0	36	25	36	35,1	7,13	20,3	13	1	0	14
	R22	mg/kg							-0,506	39,5	25	37	40,8	6,31	15,4	10	4	0	14
Pb	R1	mg/kg										<0,5	4,15	5,37	129,	4	0	12	14
	R12	mg/kg								0,06		0,07	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16
	R21	mg/kg								0,84		<0,1	0,99	0,51	52,2	9	2	3	14
	R22	mg/kg								0,98		<0,5	0,93	0,55	59,7	5	1	8	14
pH	R1								0,506	6,7	5,9	6,8	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15
	R21								0,0499	5,89	6,8	5,9	5,89	0,10	1,8	12	2	0	14
	R22								0,349	7,03	5,7	7,1	7,03	0,11	1,7	11	3	0	14

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Sample	Unit	z-Graphics						Z-value	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	R-mean	SD rob	SD rob %	Pas-sed	R-ad just-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2											
RET-EC20	R13	%							1,07			1,29	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15
Laboratory 11																			
RET-EC50	R13	%																	
Sb	R12	mg/kg							0,187	1,07	10	1,08	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16
SO4	R1	mg/kg							-0,309	17710	15	17300	1774	861,	4,9	23	4	0	14
	R21	mg/kg							-2,01	2252	20	1800	2252	140,	6,2	10	3	0	13
	R22	mg/kg							-1,28	16630	20	14500	1662	671,	4	9	4	0	13
Zn	R1	mg/kg							0,376	248	15	255	246,	13,9	5,7	24	5	0	15
	R12	mg/kg							0,502	239	10	245	238,	11,5	4,8	10	6	0	16
	R21	mg/kg							0,323	372	20	384	357	45,3	12,6	11	3	0	14
	R22	mg/kg							0,311	321	20	331	328,	70,8	21,5	12	2	0	14
Laboratory 12																			
As	R1	mg/kg							-2,1	1,14	25	0,84	1,04	0,21	20,1	14	9	2	14
	R12	mg/kg							-0,364	1,1	10	1,080	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16
	R21	mg/kg							-1,85	0,281	35	0,19	0,28	0,12	43,3	11	1	2	14
	R22	mg/kg							-1,09	1,05	35	0,85	1,15	0,40	34,9	10	2	2	14
Ba	R1	mg/kg							-5,43	10,65	20	4,865	10,4	0,99	9,5	18	7	0	13
	R12	mg/kg							-0,612	10,3	10	9,985	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16
	R21	mg/kg							-4,51	18	30	5,83	17,2	5,63	32,6	12	1	0	13
	R22	mg/kg							-4,07	17,5	30	6,82	17,5	4,66	26,5	10	3	0	13
Cd	R1	mg/kg							-4,66	8,55	15	5,56	8,57	0,67	7,8	22	5	0	14
	R12	mg/kg							0,321	8,11	10	8,24	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16
	R21	mg/kg							-7,71	7,2	20	1,65	6,87	1,39	20,2	10	4	0	14
	R22	mg/kg							-3,99	7,9	20	4,75	8,06	1,75	21,7	10	4	0	14
Cl	R1	mg/kg							2,06	232200	10	25610	2319	7674	3,3	14	11	0	13
	R21	mg/kg							1,83	221000	15	25140	2210	1920	0,9	8	5	0	13
	R22	mg/kg							0,903	234600	15	25050	2346	1029	4,4	9	4	0	13
conductivity	R1	mS/m							0,157	6112	10	6160	6097	364,	6	25	4	0	15
	R21	mS/m								22000	15	>2000	2168	1054	4,9	8	4	2	14
	R22	mS/m							11,7	2651	10	4200	2586	689,	26,6	12	2	0	14
Cr	R1	mg/kg							0,554	373	15	388,5	372	24,9	6,7	23	6	0	15
	R12	mg/kg							0,452	354	10	362	353,	10,7	3,1	14	2	0	16
	R21	mg/kg							-0,709	141	20	131	138,	18,0	13,0	10	4	0	14
	R22	mg/kg							0,739	284	20	305	287,	35,5	12,3	12	2	0	14
Cu	R1	mg/kg							-3,27	18,2	20	12,25	18,2	2,48	13,5	23	4	0	14
	R12	mg/kg							-1,68	17,5	15	15,3	17,4	1,29	7,4	1	5	0	16
	R21	mg/kg							-1,06	36,4	30	30,6	34,9	8,26	23,6	13	1	0	14
	R22	mg/kg							-2,4	31,1	30	19,9	32,6	11,2	34,5	13	1	0	14
DOC	R1	mg/kg							0,245	81,7	15	83,2	81,4	9,60	11,7	20	3	0	12
	R21	mg/kg							-0,0467	64,2	20	63,9	64,1	3,39	5,3	8	4	0	12
	R22	mg/kg							0,489	85,9	20	90,1	85,8	7,93	9,2	8	4	0	12
Mo	R1	mg/kg							0,8	200	15	212	198,	14,0	7,1	26	3	0	15
	R12	mg/kg							0,622	193	10	199	193,	6,34	3,3	15	1	0	16
	R21	mg/kg							-0,196	35,8	20	35,1	35,8	5,34	14,9	10	4	0	14
	R22	mg/kg							1,88	197	20	234	197,	24,4	12,4	12	2	0	14
Ni	R1	mg/kg							-3,96	39,4	15	27,7	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15
	R12	mg/kg							0,361	38,8	10	39,5	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16
	R21	mg/kg							-0,622	36	25	33,2	35,1	7,13	20,3	13	1	0	14
	R22	mg/kg							-0,182	39,5	25	38,6	40,8	6,31	15,4	10	4	0	14
Pb	R1	mg/kg										<0,5	4,15	5,37	129,	4	0	12	14
	R12	mg/kg								0,06		0,06	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16
	R21	mg/kg								0,84		0,42	0,99	0,51	52,2	9	2	3	14
	R22	mg/kg								0,98		<0,5	0,93	0,55	59,7	5	1	8	14
pH	R1								0,253	6,7	5,9	6,75	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15
	R21								0,0499	5,89	6,8	5,9	5,89	0,10	1,8	12	2	0	14
	R22								-1,65	7,03	5,7	6,7	7,03	0,11	1,7	11	3	0	14
RET-EC20	R13	%							1,07			1,00	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15
RET-EC50	R13	%							-1,45	3,04	10	2,82	3,03	0,12	4,1	12	3	0	15
Sb	R1	mg/kg							-2,59	0,951	20	0,705	0,95	0,12	12,9	14	9	1	13
	R12	mg/kg							0,935	1,07	10	1,12	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16
	R21	mg/kg							-2,7	0,521	30	0,31	0,57	0,23	41,8	9	3	1	13
	R22	mg/kg							-1,15	0,906	30	0,75	1,02	0,24	24,2	9	3	1	13
SO4	R1	mg/kg							-2,91	17710	15	13850	1774	861,	4,9	23	4	0	14
	R21	mg/kg							1,72	2252	20	2640	2252	140,	6,2	10	3	0	13
	R22	mg/kg							0,743	16630	20	17860	1662	671,	4	9	4	0	13
Zn	R1	mg/kg							-0,806	248	15	233	246,	13,9	5,7	24	5	0	15
	R12	mg/kg							-1,34	239	10	223	238,	11,5	4,8	10	6	0	16
	R21	mg/kg							-9,92	372	20	3	357	45,3	12,6	11	3	0	14

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Sample	Unit	z-Graphics						Z-value	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	R-mean	SD rob	SD rob %	Pas-sed	R-ad just-ed	Mis-sing	Num of labs	
			-3	-2	-1	0	+1	+2												+3
	R22	mg/kg							-2,4	321	20	244	328,	70,8	21,5	12	2	0	14	
Laboratory 13																				
As	R1	mg/kg							2,53	1,14	25	1,5	1,04	0,21	20,1	14	9	2	14	
	R12	mg/kg							0,909	1,1	10	1,15	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16	
	R21	mg/kg							8,11	0,281	35	0,68	0,28	0,12	43,3	11	1	2	14	
	R22	mg/kg							1,91	1,05	35	1,4	1,15	0,40	34,9	10	2	2	14	
Ba	R1	mg/kg							0,329	10,65	20	11	10,4	0,99	9,5	18	7	0	13	
	R12	mg/kg							0,777	10,3	10	10,7	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16	
	R21	mg/kg							2,22	18	30	24	17,2	5,63	32,6	12	1	0	13	
	R22	mg/kg							0,952	17,5	30	20	17,5	4,66	26,5	10	3	0	13	
Cd	R1	mg/kg							-0,234	8,55	15	8,4	8,57	0,67	7,8	22	5	0	14	
	R12	mg/kg							-0,0247	8,11	10	8,1	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16	
	R21	mg/kg							-1,39	7,2	20	6,2	6,87	1,39	20,2	10	4	0	14	
	R22	mg/kg							-0,886	7,9	20	7,2	8,06	1,75	21,7	10	4	0	14	
Cl	R1	mg/kg							-1,05	232200	10	22000	2319	7674	3,3	14	11	0	13	
	R21	mg/kg							-0,0603	221000	15	22000	2210	1920	0,9	8	5	0	13	
	R22	mg/kg							-0,262	234600	15	23000	2346	1029	4,4	9	4	0	13	
conductivity	R1	mS/m							1,01	6112	10	6420	6097	364,	6	25	4	0	15	
	R21	mS/m							0,367	22000	15	22600	2168	1054	4,9	8	4	2	14	
	R22	mS/m							1,88	2651	10	2900	2586	689,	26,6	12	2	0	14	
Cr	R1	mg/kg							0,965	373	15	400	372	24,9	6,7	23	6	0	15	
	R12	mg/kg							0	354	10	354	353,	10,7	3,1	14	2	0	16	
	R21	mg/kg							2,06	141	20	170	138,	18,0	13,0	10	4	0	14	
	R22	mg/kg							0,915	284	20	310	287,	35,5	12,3	12	2	0	14	
Cu	R1	mg/kg							138	18,2	20	270	18,2	2,48	13,5	23	4	0	14	
	R12	mg/kg							0,381	17,5	15	18,0	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16	
	R21	mg/kg							-0,44	36,4	30	34	34,9	8,26	23,6	13	1	0	14	
	R22	mg/kg							-0,664	31,1	30	28	32,6	11,2	34,5	13	1	0	14	
DOC	R1	mg/kg							6,25	81,7	15	120	81,4	9,60	11,7	20	3	0	12	
	R21	mg/kg							0,28	64,2	20	66	64,1	3,39	5,3	8	4	0	12	
	R22	mg/kg							2,81	85,9	20	110	85,8	7,93	9,2	8	4	0	12	
Mo	R1	mg/kg							1,33	200	15	220	198,	14,0	7,1	26	3	0	15	
	R12	mg/kg							0,414	193	10	197	193,	6,34	3,3	15	1	0	16	
	R21	mg/kg							1,73	35,8	20	42	35,8	5,34	14,9	10	4	0	14	
	R22	mg/kg							1,68	197	20	230	197,	24,4	12,4	12	2	0	14	
Ni	R1	mg/kg							-0,135	39,4	15	39	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15	
	R12	mg/kg							0	38,8	10	38,8	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16	
	R21	mg/kg							0,444	36	25	38	35,1	7,13	20,3	13	1	0	14	
	R22	mg/kg							-0,101	39,5	25	39	40,8	6,31	15,4	10	4	0	14	
Pb	R1	mg/kg								0,06		<0,05	4,15	5,37	129,	4	0	12	14	
	R12	mg/kg								0,06		0,06	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16	
	R21	mg/kg								0,84		1,4	0,99	0,51	52,2	9	2	3	14	
	R22	mg/kg								0,98		0,98	0,93	0,55	59,7	5	1	8	14	
pH	R1								-0,506	6,7	5,9	6,6	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15	
	R21								0,0499	5,89	6,8	5,9	5,89	0,10	1,8	12	2	0	14	
	R22								-0,649	7,03	5,7	6,9	7,03	0,11	1,7	11	3	0	14	
RET-EC20	R13	%								1,07		1,34	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15	
RET-EC50	R13	%							0,329	3,04	10	3,09	3,03	0,12	4,1	12	3	0	15	
Sb	R1	mg/kg							0,305	0,951	20	0,98	0,95	0,12	12,9	14	9	1	13	
	R12	mg/kg							0	1,07	10	1,07	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16	
	R21	mg/kg							1,52	0,521	30	0,64	0,57	0,23	41,8	9	3	1	13	
	R22	mg/kg							0,692	0,906	30	1,0	1,02	0,24	24,2	9	3	1	13	
SO4	R1	mg/kg							-0,534	17710	15	17000	1774	861,	4,9	23	4	0	14	
	R21	mg/kg							-0,231	2252	20	2200	2252	140,	6,2	10	3	0	13	
	R22	mg/kg							-0,376	16630	20	16000	1662	671,	4	9	4	0	13	
Zn	R1	mg/kg							1,18	248	15	270	246,	13,9	5,7	24	5	0	15	
	R12	mg/kg							0,418	239	10	244	238,	11,5	4,8	10	6	0	16	
	R21	mg/kg							0,753	372	20	400	357	45,3	12,6	11	3	0	14	
	R22	mg/kg							-0,0312	321	20	320	328,	70,8	21,5	12	2	0	14	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

SYKE - Interlaboratory comparison test 9/2006

Analyte	Sample	Unit	z-Graphics							Z-value	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	R-mean	SD rob	SD rob %	Pas-sed	R-ad-just-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3											
Laboratory 14																				
As	R1	mg/kg							-0,632	1,14	25	1,05	1,04	0,21	20,1	14	9	2	14	
	R12	mg/kg							0,364	1,1	10	1,12	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16	
Ba	R1	mg/kg							-0,61	10,65	20	10	10,4	0,99	9,5	18	7	0	13	
	R12	mg/kg							-0,893	10,3	10	9,84	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16	
Cd	R1	mg/kg							0,858	8,55	15	9,1	8,57	0,67	7,8	22	5	0	14	
	R12	mg/kg							-0,074	8,11	10	8,08	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16	
Cl	R1	mg/kg							-18	232200	10	23400	2319	7674	3,3	14	11	0	13	
conductivity	R1	mS/m							-0,754	6112	10	5882	6097	364,	6	25	4	0	15	
Cr	R1	mg/kg							1,14	373	15	405	372	24,9	6,7	23	6	0	15	
	R12	mg/kg							0,961	354	10	371	353,	10,7	3,1	14	2	0	16	
Cu	R1	mg/kg							-1,48	18,2	20	15,5	18,2	2,48	13,5	23	4	0	14	
	R12	mg/kg							-1,45	17,5	15	15,6	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16	
DOC	R1	mg/kg							-0,522	81,7	15	78,5	81,4	9,60	11,7	20	3	0	12	
Mo	R1	mg/kg							0,333	200	15	205	198,	14,0	7,1	26	3	0	15	
	R12	mg/kg							-0,104	193	10	192	193,	6,34	3,3	15	1	0	16	
Ni	R1	mg/kg							0,203	39,4	15	40	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15	
	R12	mg/kg							-0,515	38,8	10	37,8	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16	
Pb	R1	mg/kg										<0,1	4,15	5,37	129,	4	0	12	14	
	R12	mg/kg								0,06		0,07	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16	
pH	R1								0	6,7	5,9	6,7	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15	
RET-EC20	R13	%								1,07		1,16	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15	
RET-EC50	R13	%							0	3,04	10	3,04	3,03	0,12	4,1	12	3	0	15	
Sb	R1	mg/kg							0,2	0,951	20	0,97	0,95	0,12	12,9	14	9	1	13	
	R12	mg/kg							-0,561	1,07	10	1,04	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16	
SO4	R1	mg/kg							-0,599	17710	15	16920	1774	861,	4,9	23	4	0	14	
TO-EC20	R1	%										26,5	24,3	4,58	18,8	3	0	0	2	
TO-EC50	R1	%								48,5		58,5	50,2	9,29	18,5	5	0	0	3	
Zn	R1	mg/kg							-0,699	248	15	235	246,	13,9	5,7	24	5	0	15	
	R12	mg/kg							-0,753	239	10	230	238,	11,5	4,8	10	6	0	16	
Laboratory 15																				
As	R1	mg/kg								1,14	25	<1,00	1,04	0,21	20,1	14	9	2	14	
	R12	mg/kg							-0,364	1,1	10	1,08	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16	
	R21	mg/kg								0,281	35	<0,20	0,28	0,12	43,3	11	1	2	14	
	R22	mg/kg								1,05	35	<1,05	1,15	0,40	34,9	10	2	2	14	
Ba	R1	mg/kg							-0,141	10,65	20	10,5	10,4	0,99	9,5	18	7	0	13	
	R12	mg/kg							0,583	10,3	10	10,6	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16	
	R21	mg/kg							-0,815	18	30	15,8	17,2	5,63	32,6	12	1	0	13	
	R22	mg/kg							0,457	17,5	30	18,7	17,5	4,66	26,5	10	3	0	13	
Cd	R1	mg/kg							-1,53	8,55	15	7,57	8,57	0,67	7,8	22	5	0	14	
	R12	mg/kg							0,271	8,11	10	8,22	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16	
	R21	mg/kg							-0,0417	7,2	20	7,17	6,87	1,39	20,2	10	4	0	14	
	R22	mg/kg							1,76	7,9	20	9,29	8,06	1,75	21,7	10	4	0	14	
Cl	R1	mg/kg							0,144	232200	10	23390	2319	7674	3,3	14	11	0	13	
	R21	mg/kg							-0,0106	221000	15	22082	2210	1920	0,9	8	5	0	13	
	R22	mg/kg							2,8	234600	15	28391	2346	1029	4,4	9	4	0	13	
conductivity	R1	mS/m							-0,285	6112	10	6025	6097	364,	6	25	4	0	15	
	R21	mS/m							-0,421	22000	15	21300	2168	1054	4,9	8	4	2	14	
	R22	mS/m							-2,87	2651	10	2270	2586	689,	26,6	12	2	0	14	
Cr	R1	mg/kg							-0,0179	373	15	372,5	372	24,9	6,7	23	6	0	15	
	R12	mg/kg							-0,339	354	10	348	353,	10,7	3,1	14	2	0	16	
	R21	mg/kg							0,355	141	20	146	138,	18,0	13,0	10	4	0	14	
	R22	mg/kg							1,58	284	20	329	287,	35,5	12,3	12	2	0	14	
Cu	R1	mg/kg							1,24	18,2	20	20,45	18,2	2,48	13,5	23	4	0	14	
	R12	mg/kg							0,533	17,5	15	18,2	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16	
	R21	mg/kg							1,35	36,4	30	43,8	34,9	8,26	23,6	13	1	0	14	
	R22	mg/kg							3,84	31,1	30	49,0	32,6	11,2	34,5	13	1	0	14	
DOC	R1	mg/kg							-0,555	81,7	15	78,3	81,4	9,60	11,7	20	3	0	12	
	R21	mg/kg							-0,0935	64,2	20	63,6	64,1	3,39	5,3	8	4	0	12	
	R22	mg/kg							0,64	85,9	20	91,4	85,8	7,93	9,2	8	4	0	12	
Mo	R1	mg/kg							-1,97	200	15	170,5	198,	14,0	7,1	26	3	0	15	
	R12	mg/kg							0,518	193	10	198	193,	6,34	3,3	15	1	0	16	
	R21	mg/kg							-3,38	35,8	20	23,7	35,8	5,34	14,9	10	4	0	14	
	R22	mg/kg							-0,66	197	20	184	197,	24,4	12,4	12	2	0	14	
Ni	R1	mg/kg							-1,57	39,4	15	34,75	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15	
	R12	mg/kg							0,206	38,8	10	39,2	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16	
	R21	mg/kg							-1,76	36	25	28,1	35,1	7,13	20,3	13	1	0	14	
	R22	mg/kg							-0,081	39,5	25	39,1	40,8	6,31	15,4	10	4	0	14	

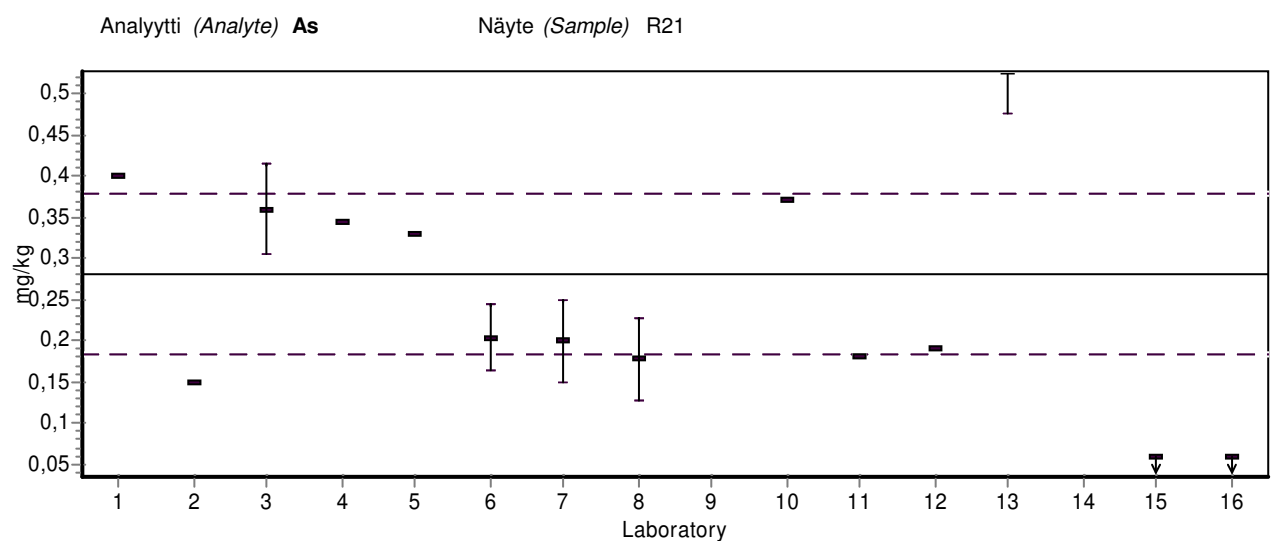
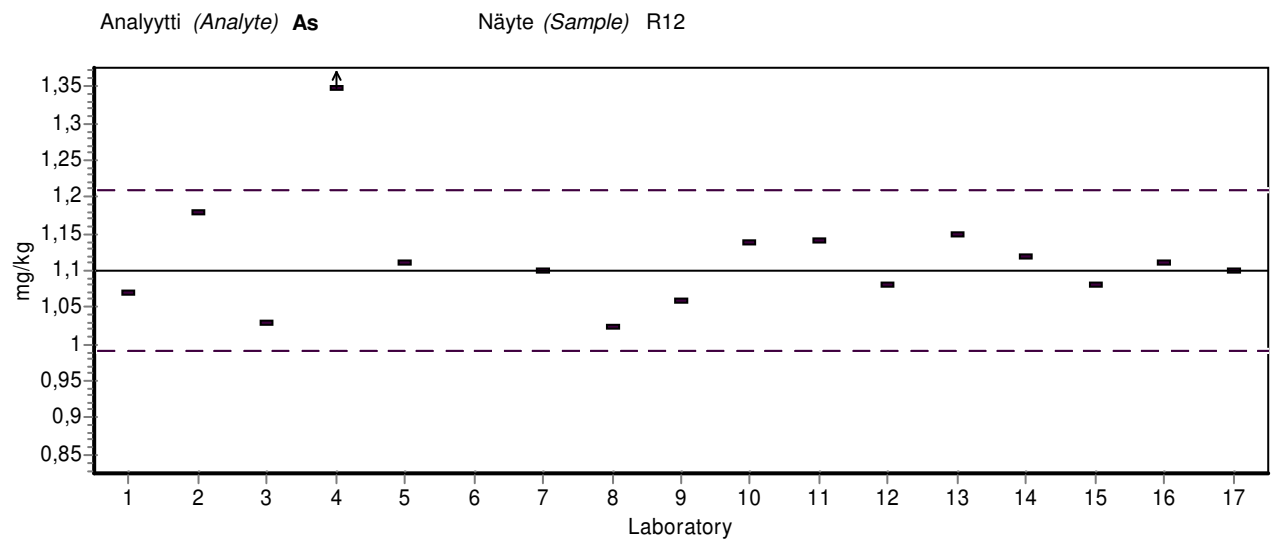
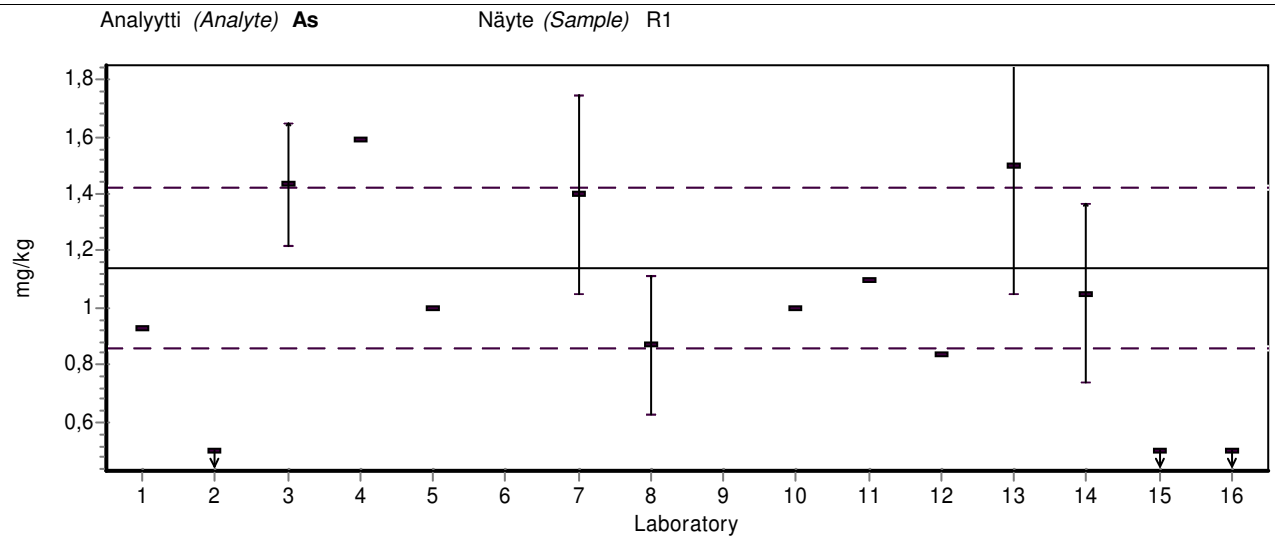
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

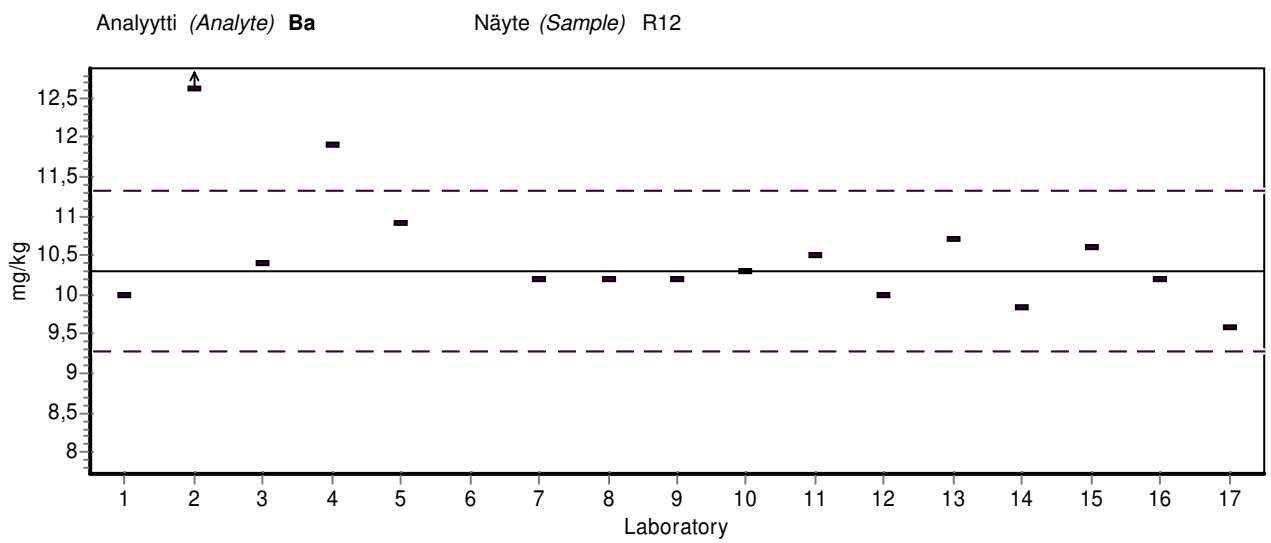
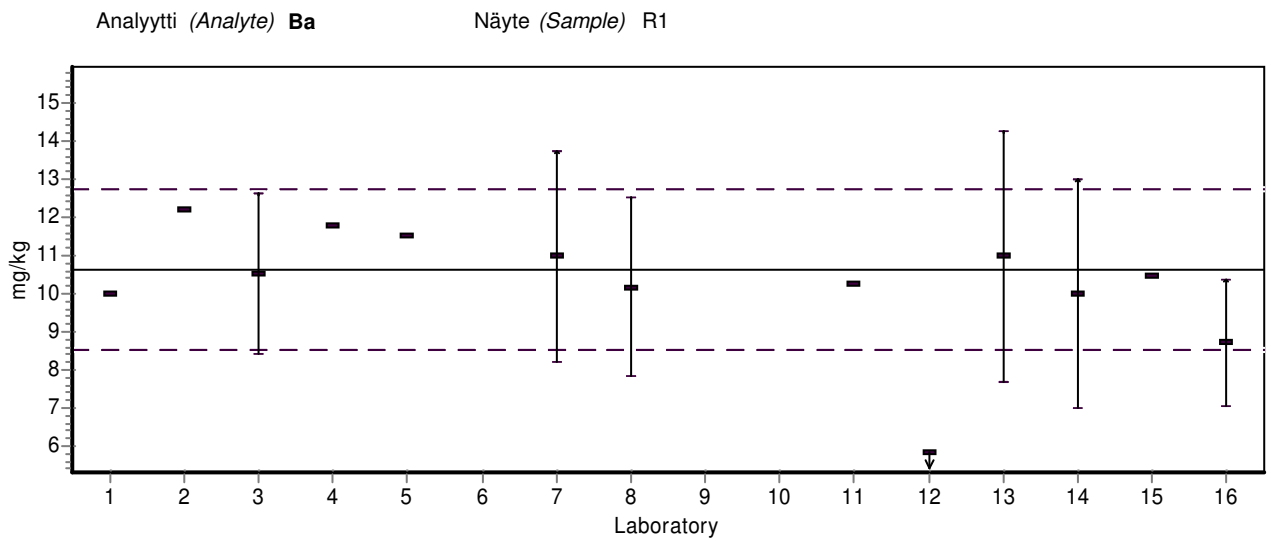
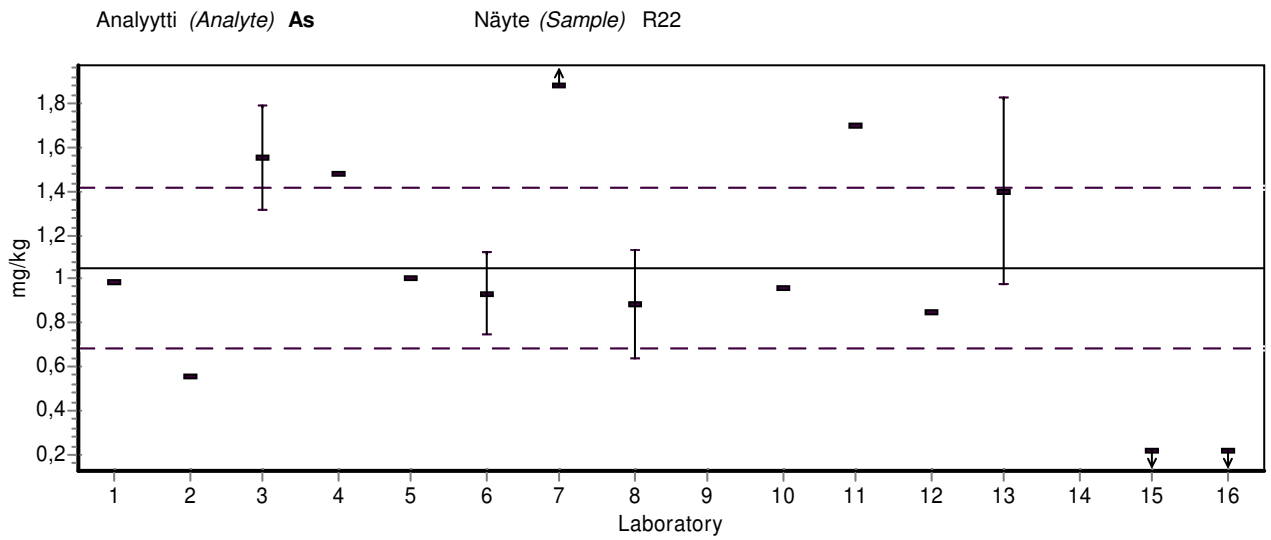
Analyte	Sample	Unit	z-Graphics							Z-value	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	R-mean	SD rob	SD rob %	Pas-sed	R-ad-just-ed	Mis-sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3											
Pb	R1	mg/kg											<2,00	4,15	5,37	129,	4	0	12	14
Laboratory 15																				
Pb	R12	mg/kg									0,06		0,06	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16
	R21	mg/kg									0,84		0,59	0,99	0,51	52,2	9	2	3	14
	R22	mg/kg									0,98		<2,28	0,93	0,55	59,7	5	1	8	14
pH	R1									-0,506	6,7	5,9	6,6	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15
	R21									-0,599	5,89	6,8	5,77	5,89	0,10	1,8	12	2	0	14
	R22									-0,499	7,03	5,7	6,93	7,03	0,11	1,7	11	3	0	14
RET-EC20	R13	%									1,07		1,04	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15
RET-EC50	R13	%								-0,395	3,04	10	2,98	3,03	0,12	4,1	12	3	0	15
Sb	R1	mg/kg								25,5	0,951	20	3,38	0,95	0,12	12,9	14	9	1	13
	R12	mg/kg								0	1,07	10	1,07	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16
	R21	mg/kg								10,3	0,521	30	1,33	0,57	0,23	41,8	9	3	1	13
	R22	mg/kg								15,6	0,906	30	3,02	1,02	0,24	24,2	9	3	1	13
SO4	R1	mg/kg								-0,0252	17710	15	17680	1774	861,	4,9	23	4	0	14
	R21	mg/kg								-0,116	2252	20	2226	2252	140,	6,2	10	3	0	13
	R22	mg/kg								0,162	16630	20	16894	1662	671,	4	9	4	0	13
Zn	R1	mg/kg								-1,59	248	15	218,5	246,	13,9	5,7	24	5	0	15
	R12	mg/kg								0,335	239	10	243	238,	11,5	4,8	10	6	0	16
	R21	mg/kg								-0,242	372	20	363	357	45,3	12,6	11	3	0	14
	R22	mg/kg								2,52	321	20	402	328,	70,8	21,5	12	2	0	14
Laboratory 16																				
As	R1	mg/kg									1,14	25	<0,60	1,04	0,21	20,1	14	9	2	14
	R12	mg/kg								0,182	1,1	10	1,11	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16
	R21	mg/kg									0,281	35	<0,48	0,28	0,12	43,3	11	1	2	14
	R22	mg/kg									1,05	35	<0,84	1,15	0,40	34,9	10	2	2	14
Ba	R1	mg/kg								-1,79	10,65	20	8,74	10,4	0,99	9,5	18	7	0	13
	R12	mg/kg								-0,194	10,3	10	10,2	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16
	R21	mg/kg								-2,07	18	30	12,4	17,2	5,63	32,6	12	1	0	13
	R22	mg/kg								-2,02	17,5	30	12,2	17,5	4,66	26,5	10	3	0	13
Cd	R1	mg/kg								-1,09	8,55	15	7,85	8,57	0,67	7,8	22	5	0	14
	R12	mg/kg								0,148	8,11	10	8,17	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16
	R21	mg/kg								-1,25	7,2	20	6,3	6,87	1,39	20,2	10	4	0	14
	R22	mg/kg								-0,506	7,9	20	7,5	8,06	1,75	21,7	10	4	0	14
Cl	R1	mg/kg								-1,31	232200	10	21700	2319	7674	3,3	14	11	0	13
	R21	mg/kg								-1,51	221000	15	19600	2210	1920	0,9	8	5	0	13
	R22	mg/kg								-0,603	234600	15	22400	2346	1029	4,4	9	4	0	13
conductivity	R1	mS/m								-0,432	6112	10	5980	6097	364,	6	25	4	0	15
	R21	mS/m								-0,118	22000	15	21800	2168	1054	4,9	8	4	2	14
	R22	mS/m								3,31	2651	10	3090	2586	689,	26,6	12	2	0	14
Cr	R1	mg/kg								-0,447	373	15	360,5	372	24,9	6,7	23	6	0	15
	R12	mg/kg								0,848	354	10	369	353,	10,7	3,1	14	2	0	16
	R21	mg/kg								-0,78	141	20	130	138,	18,0	13,0	10	4	0	14
	R22	mg/kg								-0,458	284	20	271	287,	35,5	12,3	12	2	0	14
Cu	R1	mg/kg								-0,879	18,2	20	16,6	18,2	2,48	13,5	23	4	0	14
	R12	mg/kg								-2,06	17,5	15	14,8	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16
	R21	mg/kg								-2,13	36,4	30	24,8	34,9	8,26	23,6	13	1	0	14
	R22	mg/kg								-1,69	31,1	30	23,2	32,6	11,2	34,5	13	1	0	14
DOC	R1	mg/kg								-3,95	81,7	15	57,5	81,4	9,60	11,7	20	3	0	12
	R21	mg/kg								-4,02	64,2	20	38,4	64,1	3,39	5,3	8	4	0	12
	R22	mg/kg								-3,6	85,9	20	55,0	85,8	7,93	9,2	8	4	0	12
Mo	R1	mg/kg								-0,333	200	15	195	198,	14,0	7,1	26	3	0	15
	R12	mg/kg								1,66	193	10	209	193,	6,34	3,3	15	1	0	16
	R21	mg/kg								-0,168	35,8	20	35,2	35,8	5,34	14,9	10	4	0	14
	R22	mg/kg								-0,254	197	20	192	197,	24,4	12,4	12	2	0	14
Ni	R1	mg/kg								-2,18	39,4	15	32,95	39,2	3,06	7,8	19	10	0	15
	R12	mg/kg								-0,258	38,8	10	38,3	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16
	R21	mg/kg								-1,91	36	25	27,4	35,1	7,13	20,3	13	1	0	14
	R22	mg/kg								-1,3	39,5	25	33,1	40,8	6,31	15,4	10	4	0	14
Pb	R1	mg/kg											<0,20	4,15	5,37	129,	4	0	12	14
	R12	mg/kg									0,06		0,05	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16
	R21	mg/kg									0,84		<0,64	0,99	0,51	52,2	9	2	3	14
	R22	mg/kg									0,98		<0,63	0,93	0,55	59,7	5	1	8	14
pH	R1									-0,809	6,7	5,9	6,54	6,70	0,12	1,9	24	5	0	15
	R21									0,2	5,89	6,8	5,93	5,89	0,10	1,8	12	2	0	14
	R22									-0,25	7,03	5,7	6,98	7,03	0,11	1,7	11	3	0	14
RET-EC20	R13	%									1,07		0,91	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15
RET-EC50	R13	%								-0,132	3,04	10	3,02	3,03	0,12	4,1	12	3	0	15

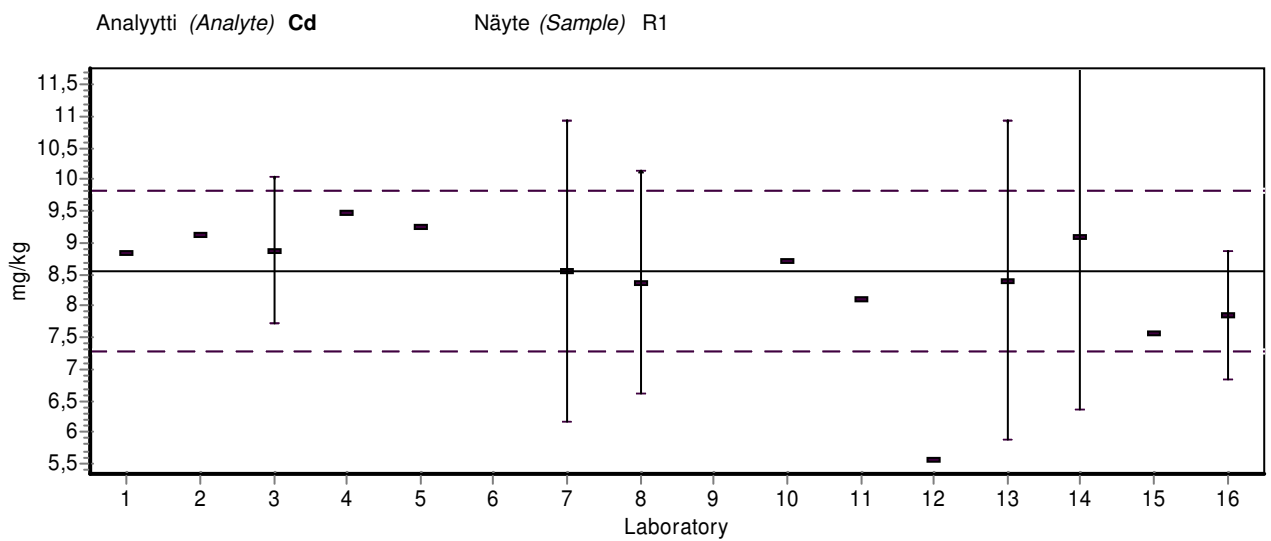
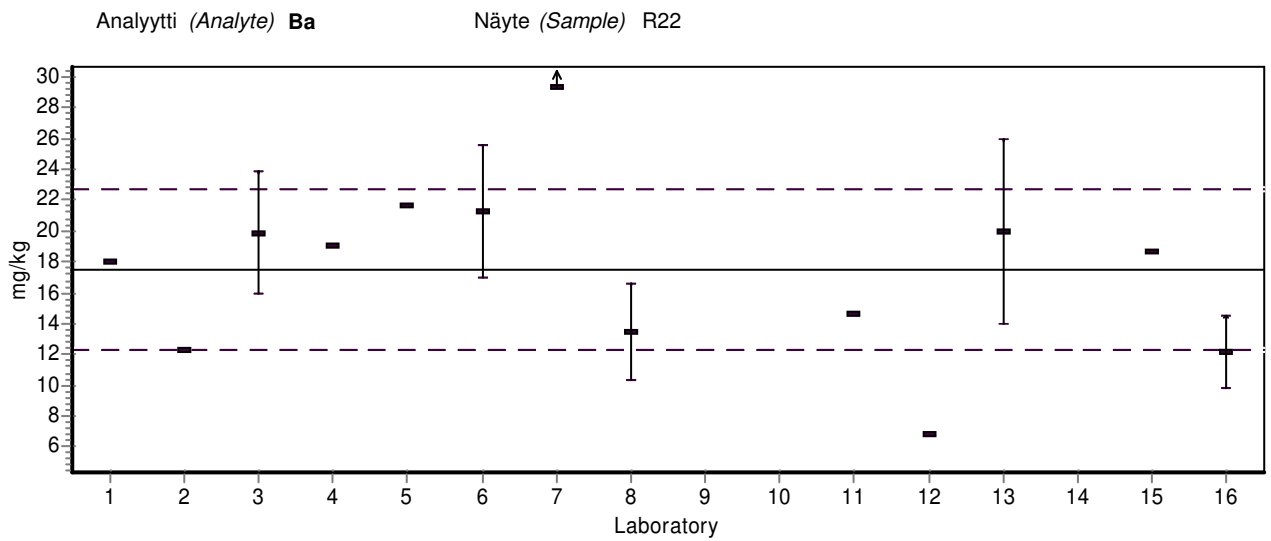
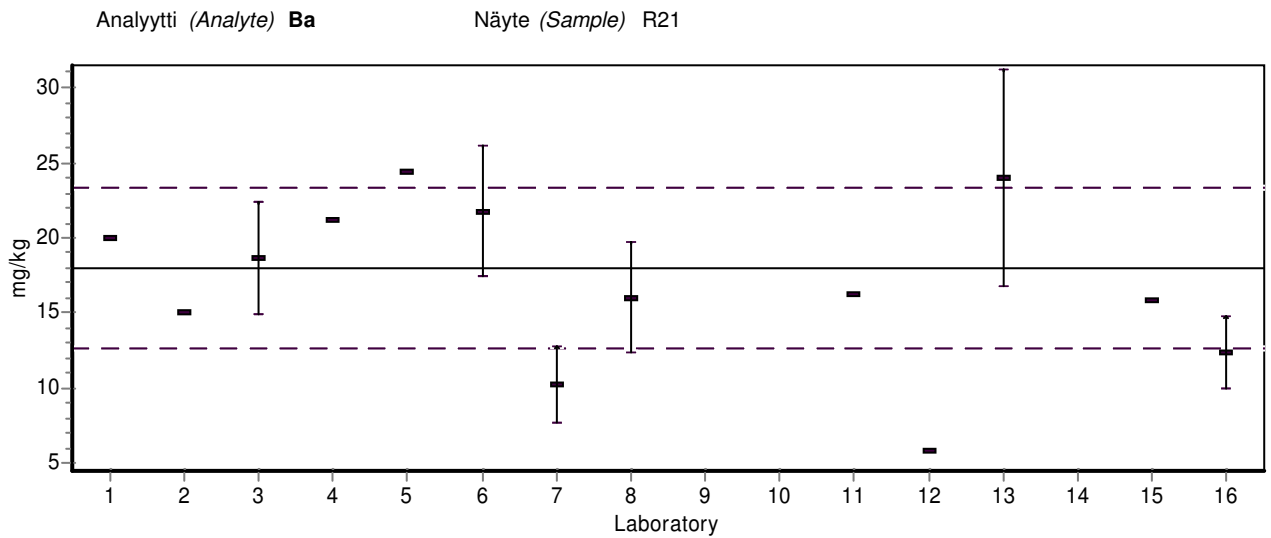
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

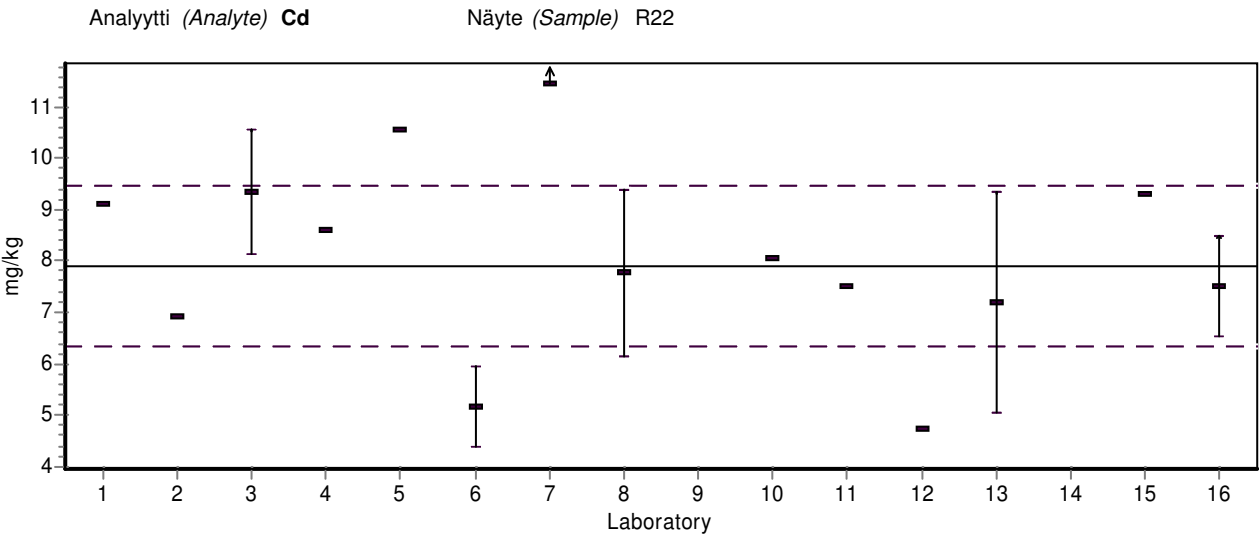
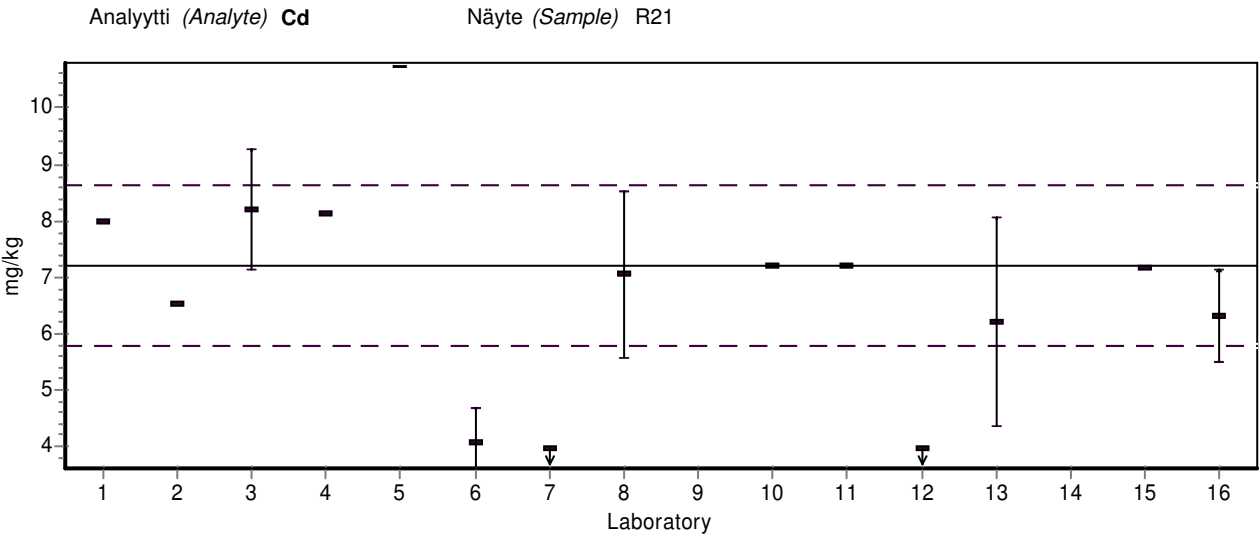
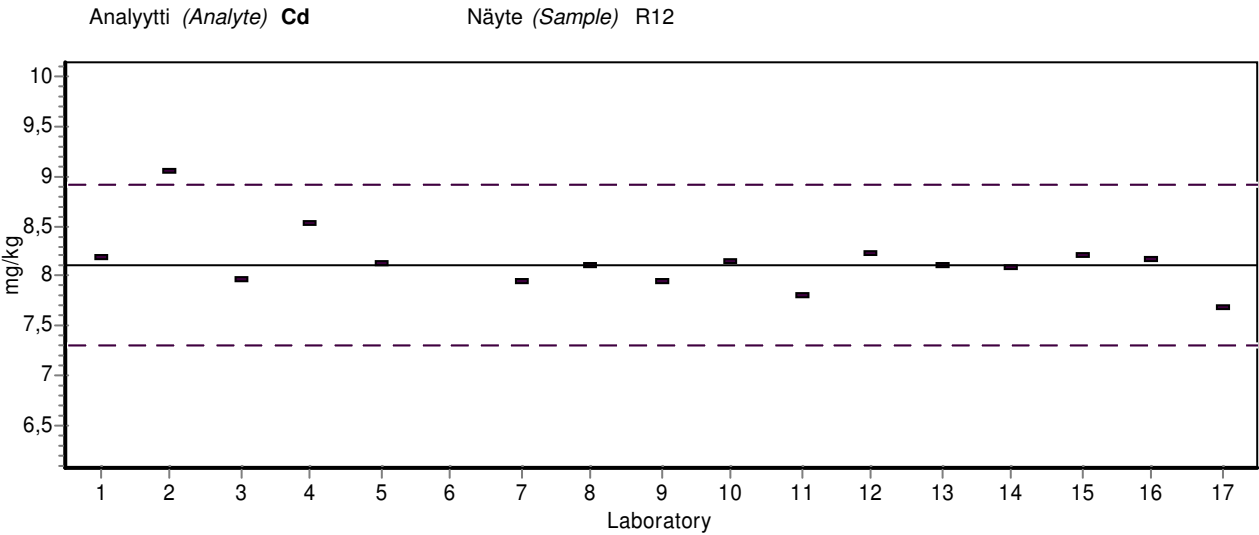
SYKE - Interlaboratory comparison test 9/2006

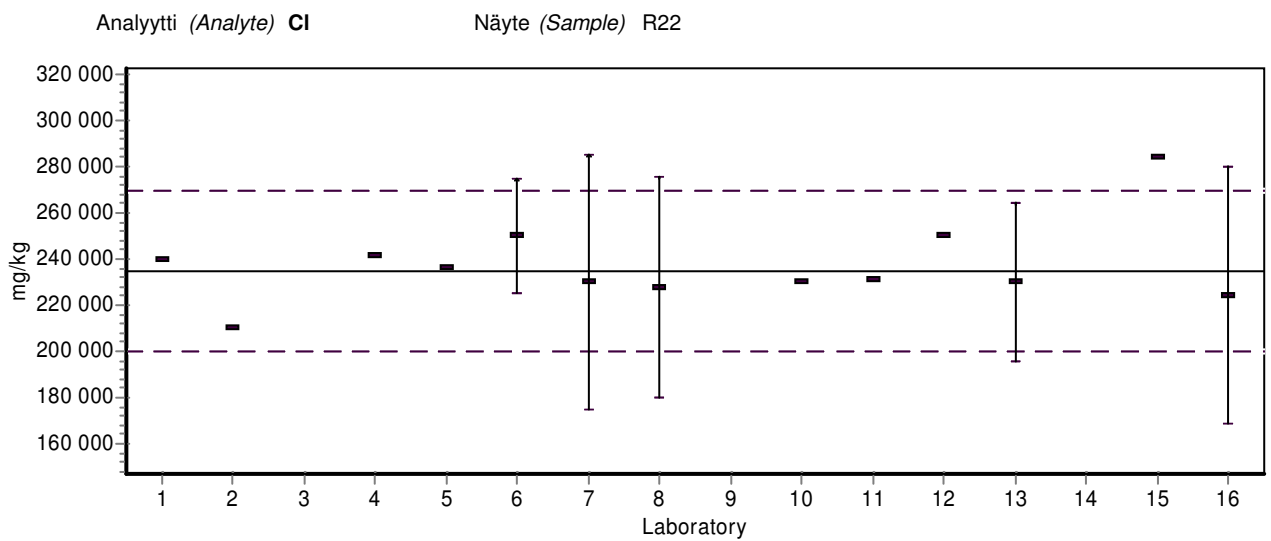
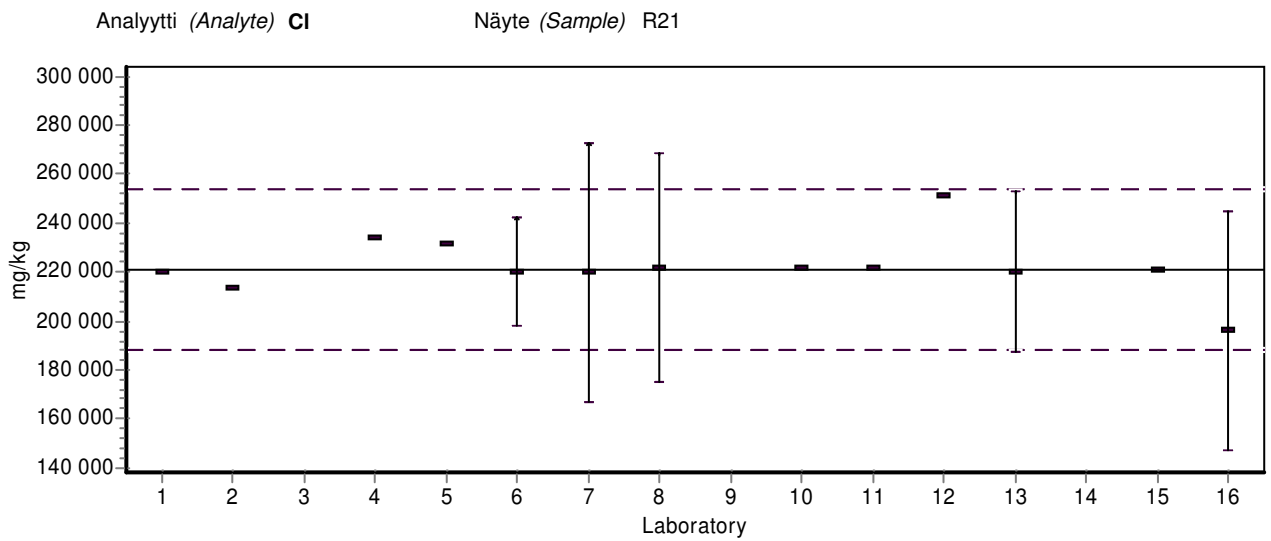
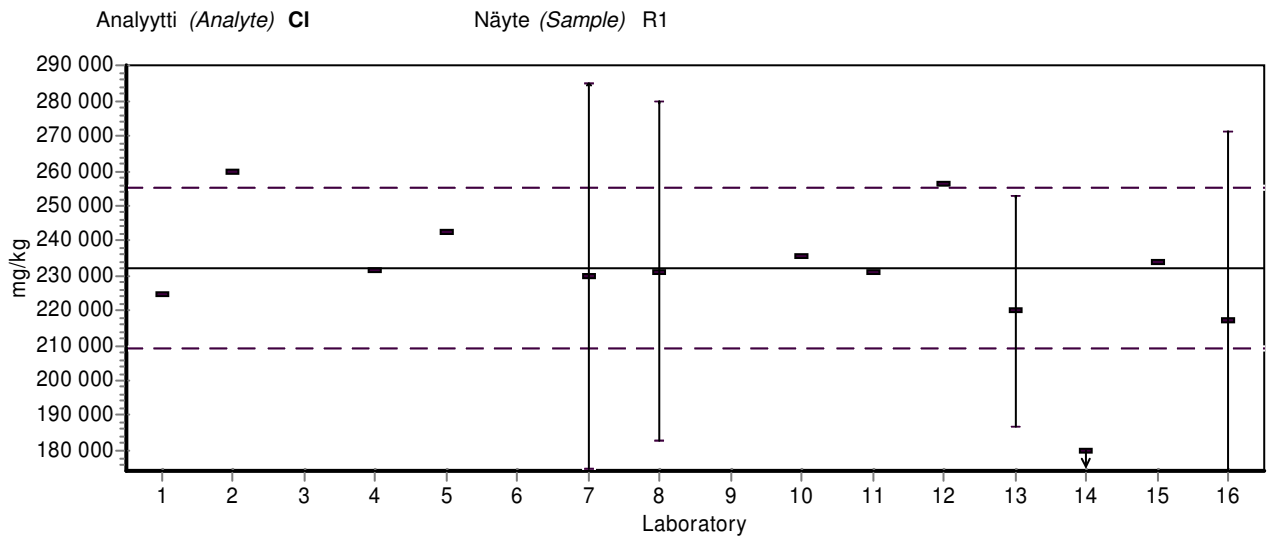
Analyte	Sample	Unit	z-Graphics							Z-value	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	R-mean	SD rob	SD rob %	Passed	R-adjusted	Missing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2	+3											
Sb	R1	mg/kg									0,951	20	<10	0,95	0,12	12,9	14	9	1	13
Laboratory 16																				
Sb	R12	mg/kg								-0,374	1,07	10	1,05	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16
	R21	mg/kg								0,521	30	<2,0	0,57	0,23	41,8	9	3	1	13	
	R22	mg/kg								0,906	30	<9,6	1,02	0,24	24,2	9	3	1	13	
SO4	R1	mg/kg								0,331	17710	15	18150	1774	861,	4,9	23	4	0	14
	R21	mg/kg								-0,231	2252	20	2200	2252	140,	6,2	10	3	0	13
	R22	mg/kg								-0,256	16630	20	16200	1662	671,	4	9	4	0	13
Zn	R1	mg/kg								-0,699	248	15	235	246,	13,9	5,7	24	5	0	15
	R12	mg/kg								-1,51	239	10	221	238,	11,5	4,8	10	6	0	16
	R21	mg/kg								-1,61	372	20	312	357	45,3	12,6	11	3	0	14
	R22	mg/kg								-1,15	321	20	284	328,	70,8	21,5	12	2	0	14
Laboratory 17																				
As	R12	mg/kg								0	1,1	10	1,10	1,10	0,05	4,7	12	4	0	16
Ba	R12	mg/kg								-1,38	10,3	10	9,59	10,3	0,39	3,9	12	4	0	16
Cd	R12	mg/kg								-1,06	8,11	10	7,68	8,10	0,17	2,2	12	4	0	16
Cr	R12	mg/kg								-1,52	354	10	327	353,	10,7	3,1	14	2	0	16
Cu	R12	mg/kg								-0,686	17,5	15	16,6	17,4	1,29	7,4	11	5	0	16
Mo	R12	mg/kg								-0,725	193	10	186	193,	6,34	3,3	15	1	0	16
Ni	R12	mg/kg								-1,08	38,8	10	36,7	38,7	0,88	2,3	13	3	0	16
Pb	R12	mg/kg								0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,00	15,2	15	1	0	16
RET-EC20	R13	%								1,07			1,22	1,06	0,18	17,5	12	3	0	15
RET-EC50	R13	%								0,724	3,04	10	3,15	3,03	0,12	4,1	12	3	0	15
Sb	R12	mg/kg								-0,561	1,07	10	1,04	1,07	0,02	2,6	13	3	0	16
Zn	R12	mg/kg								-1,34	239	10	223	238,	11,5	4,8	10	6	0	16

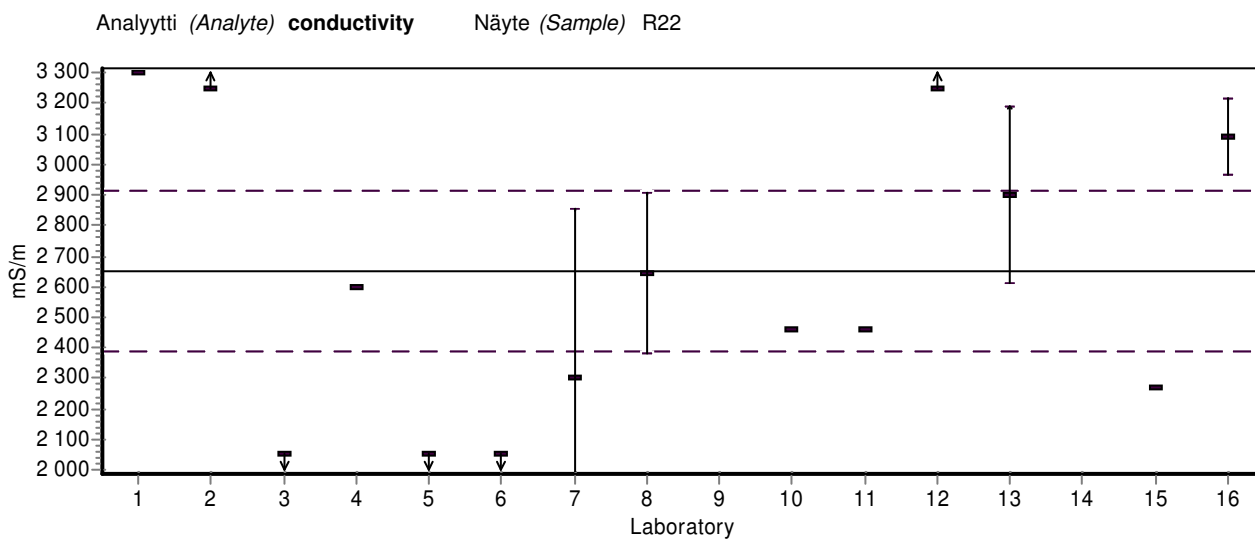
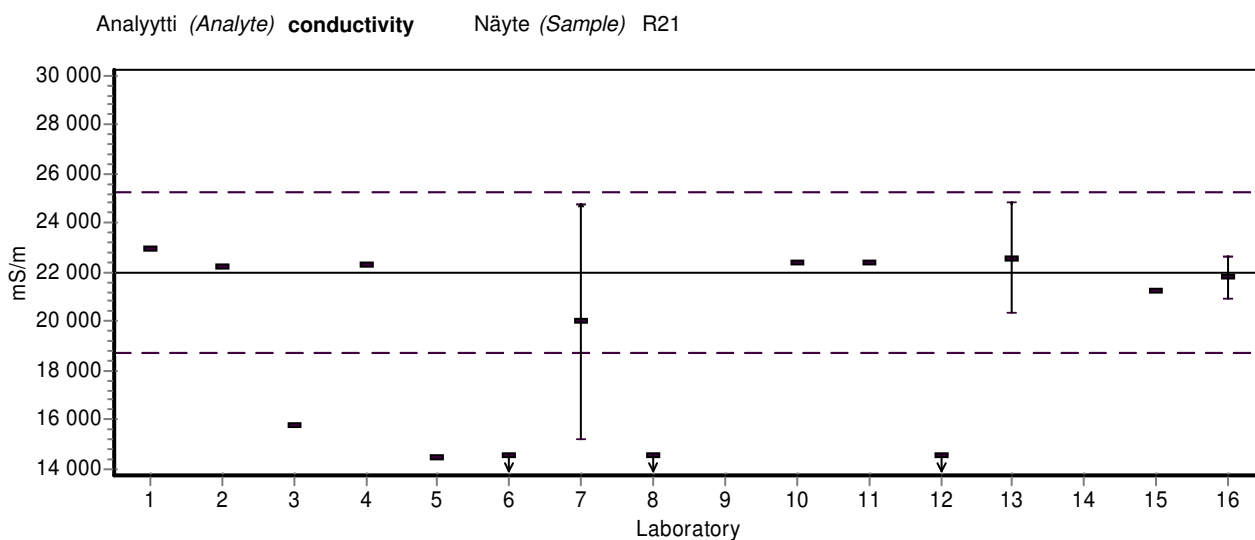
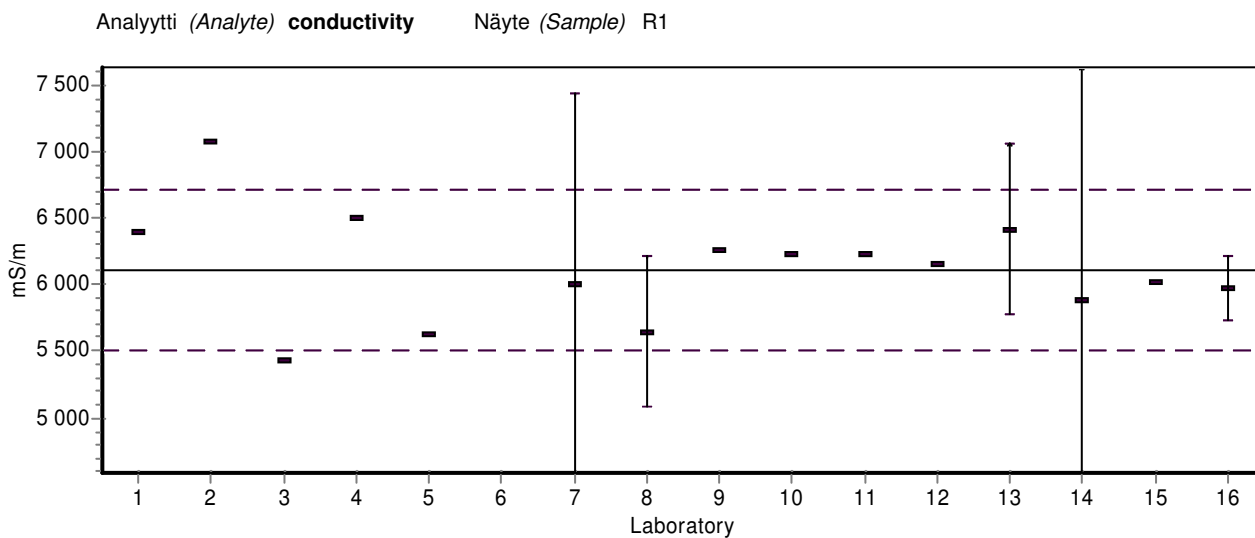
LIITE 10. LABORATORIOIDEN TULOKSET JA MITTAUSEPÄVARMUUDET*Appendix 10. Results and uncertainty estimates reported by the laboratories*

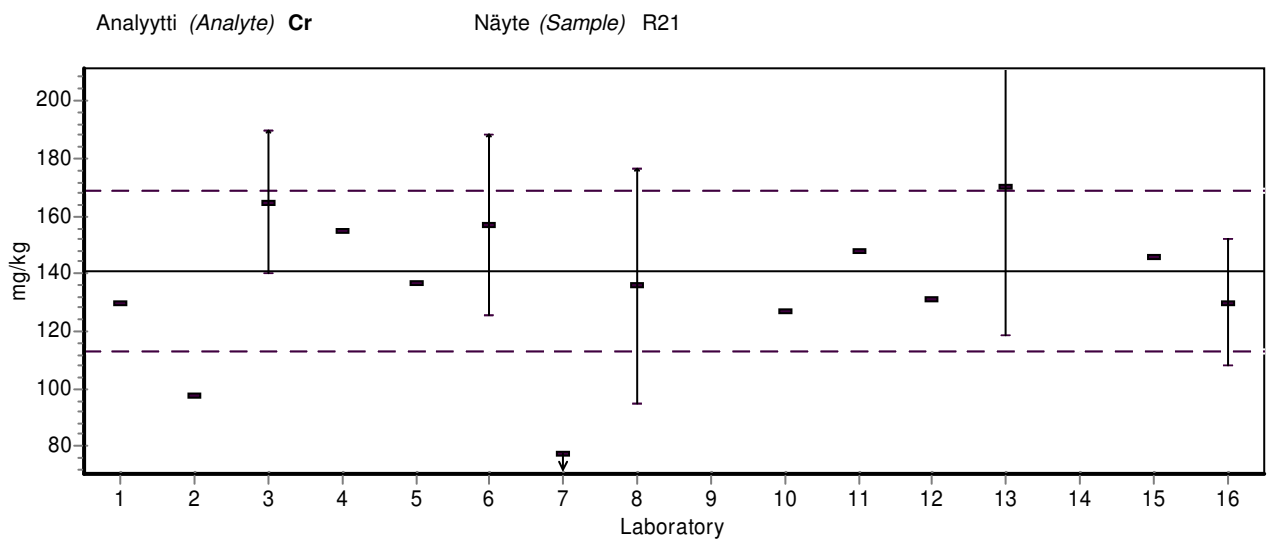
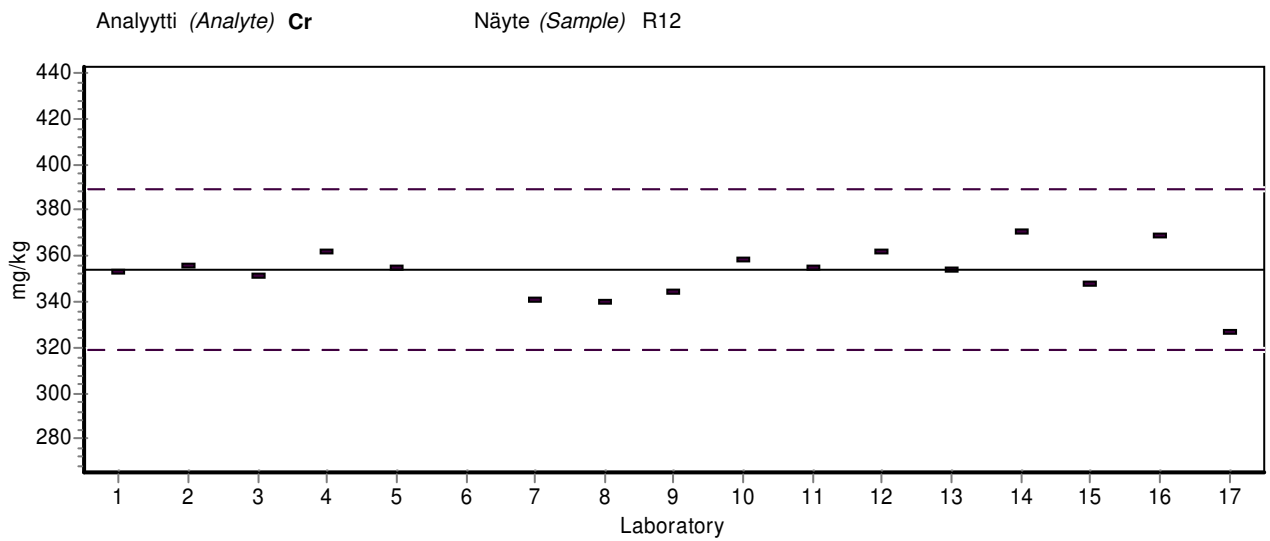
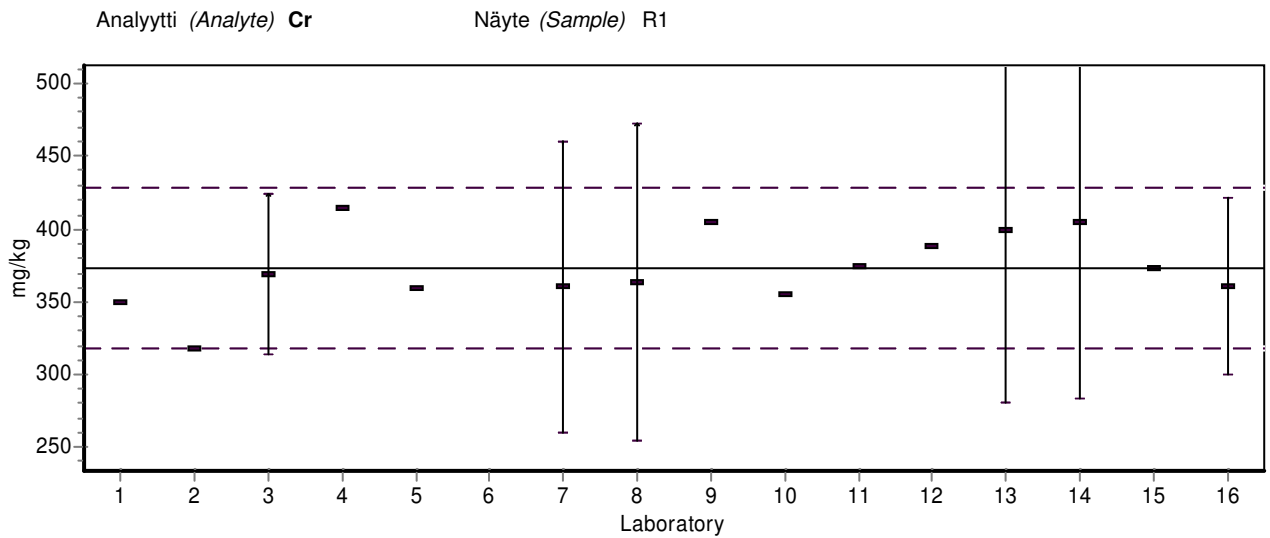


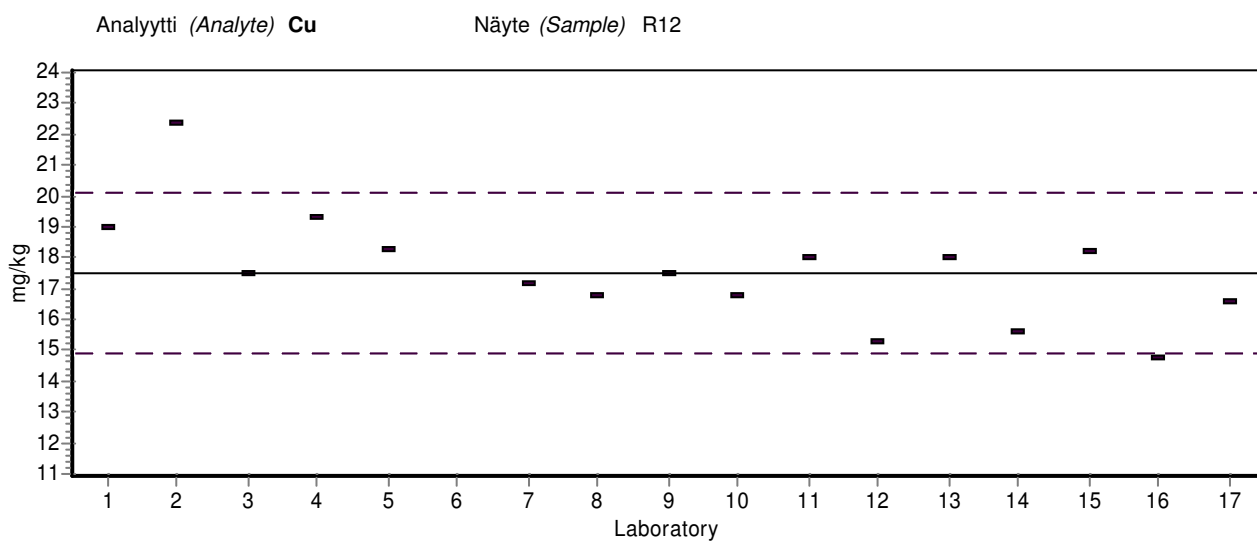
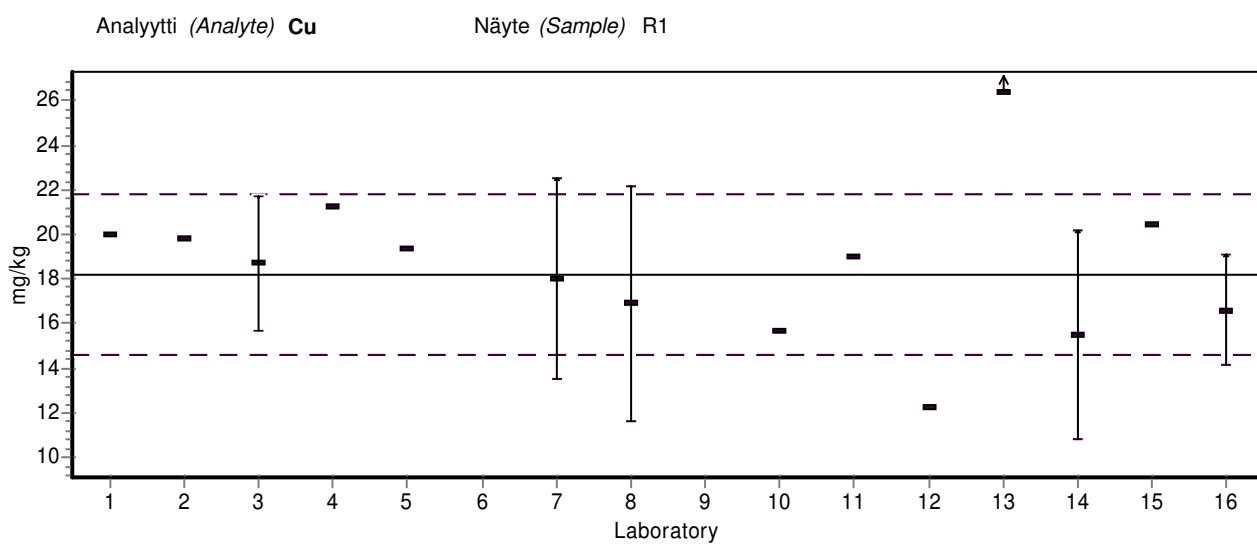
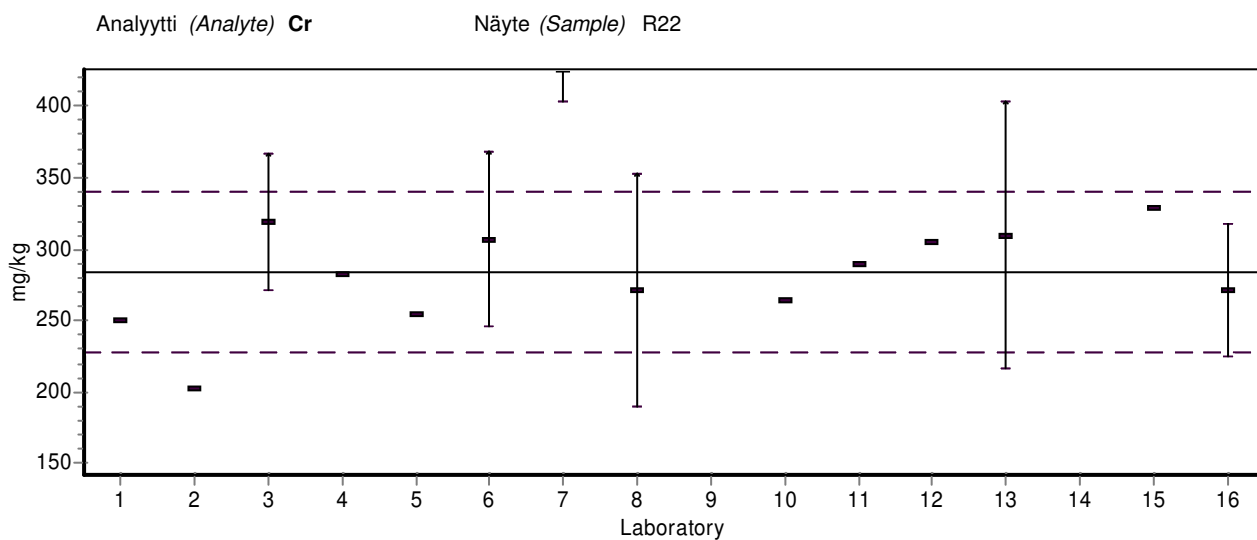


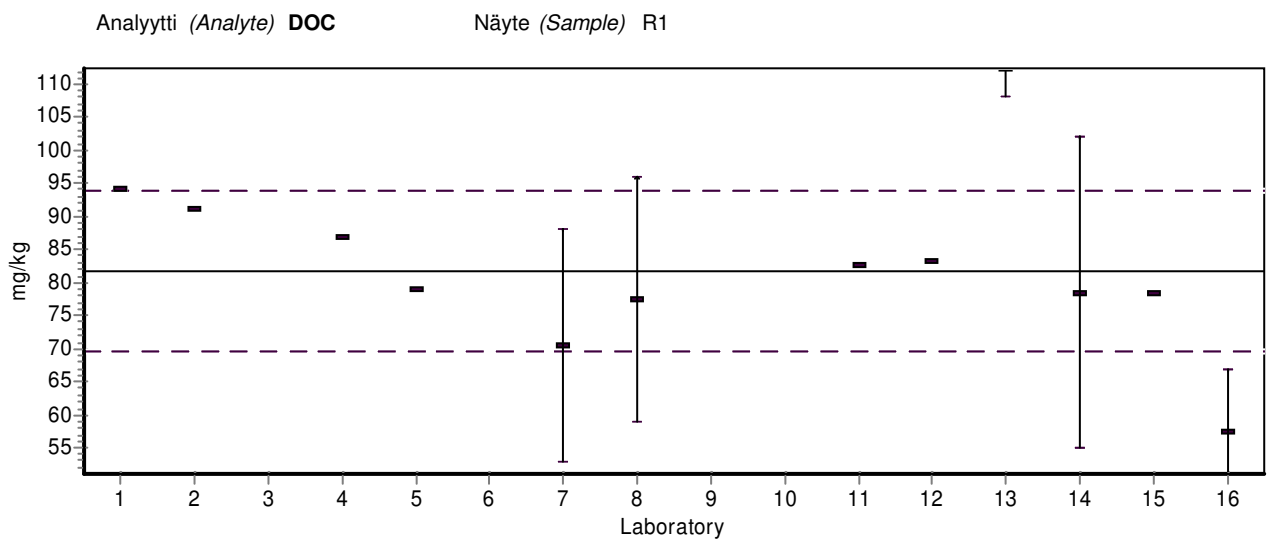
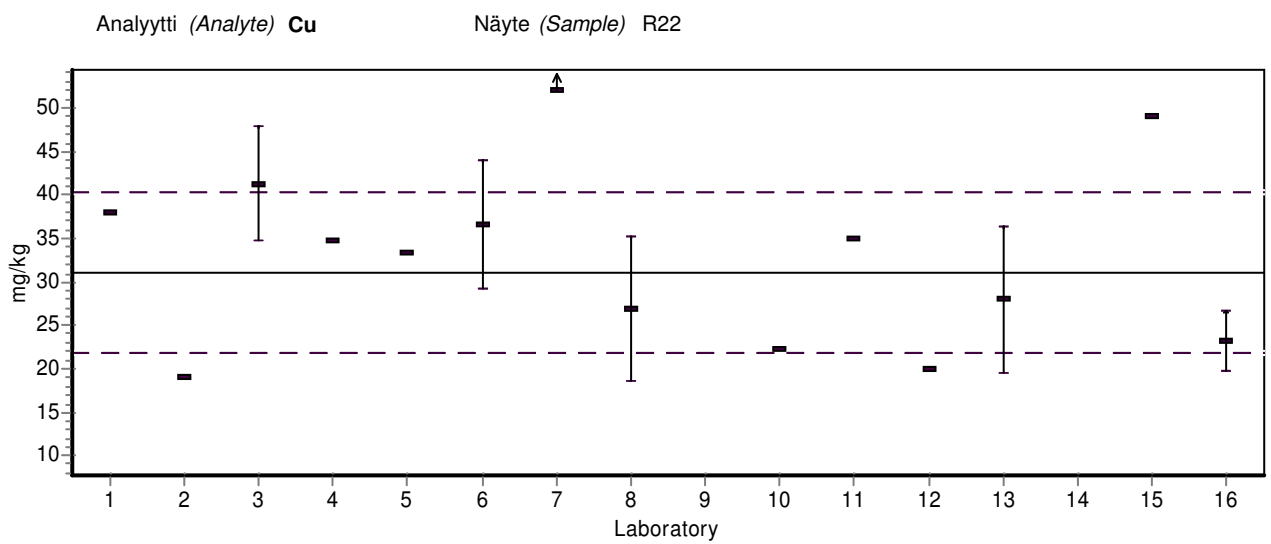
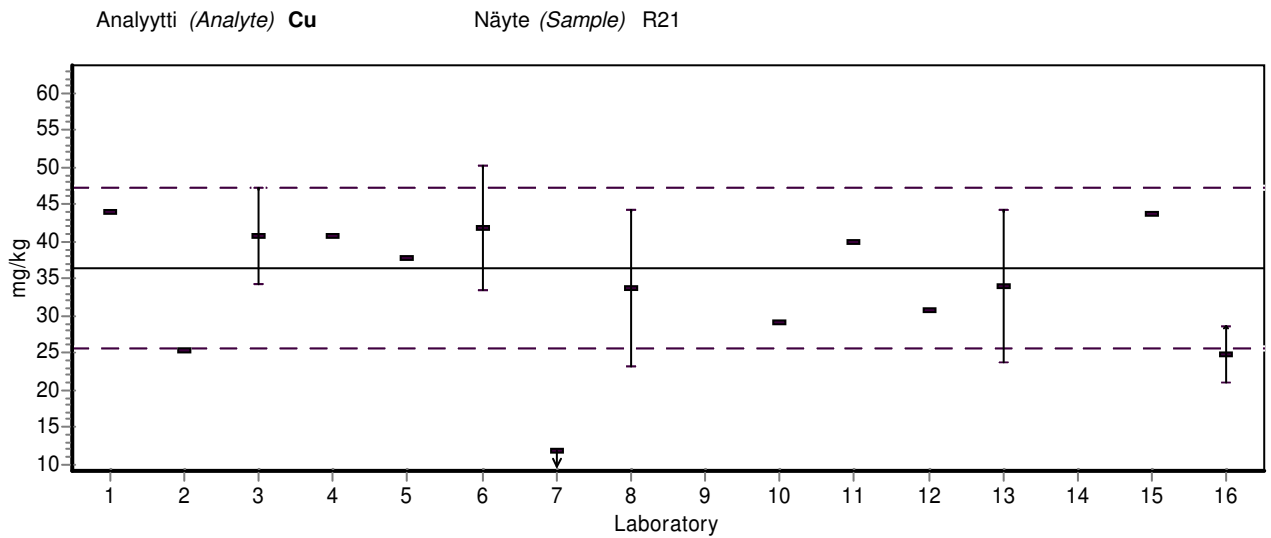


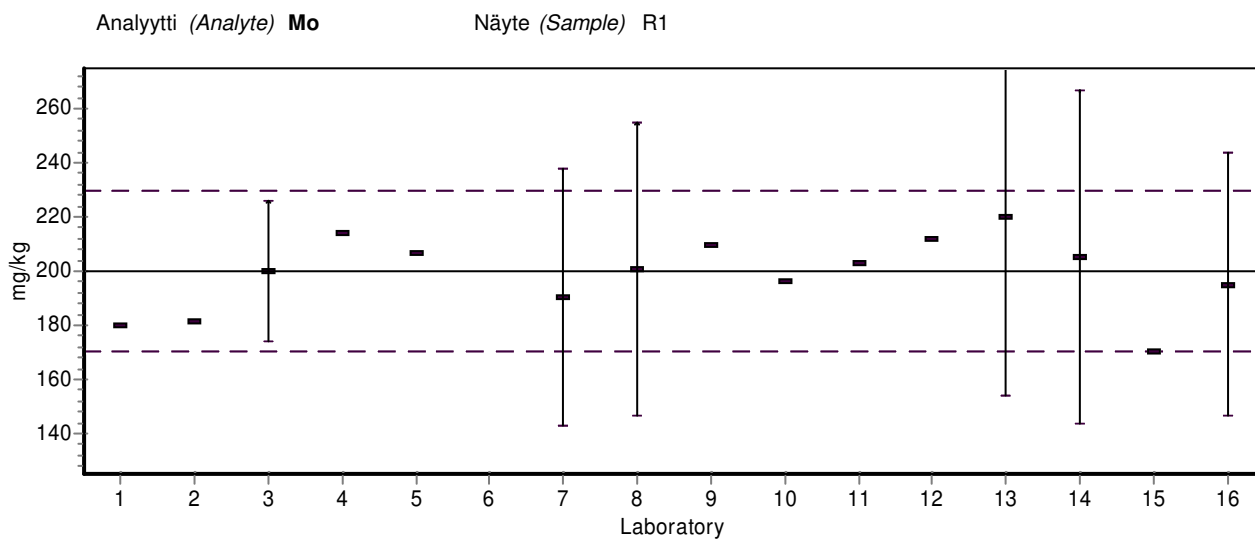
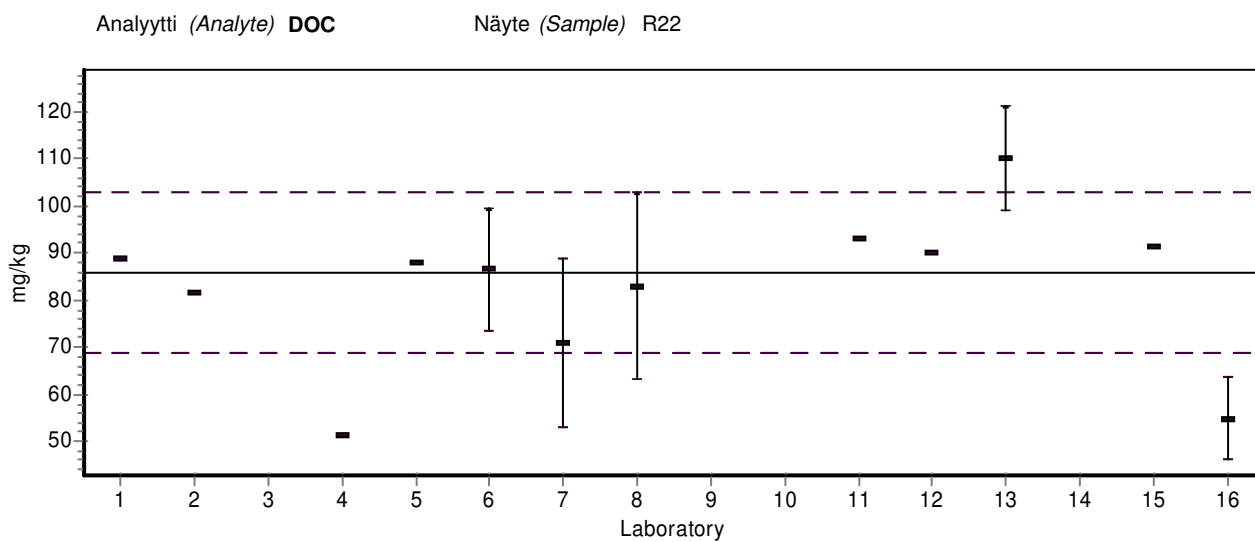
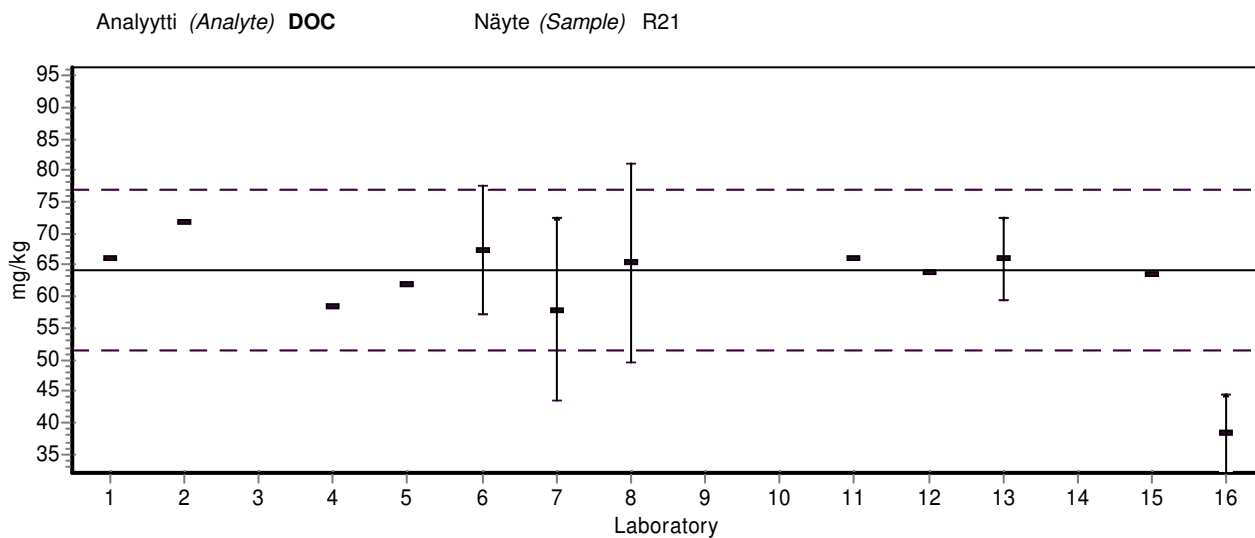






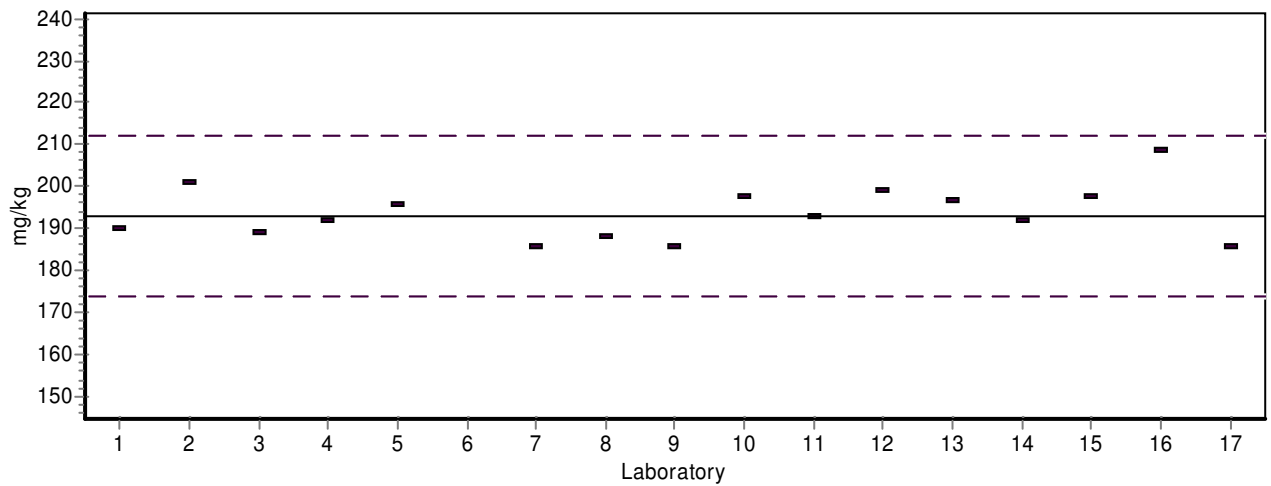




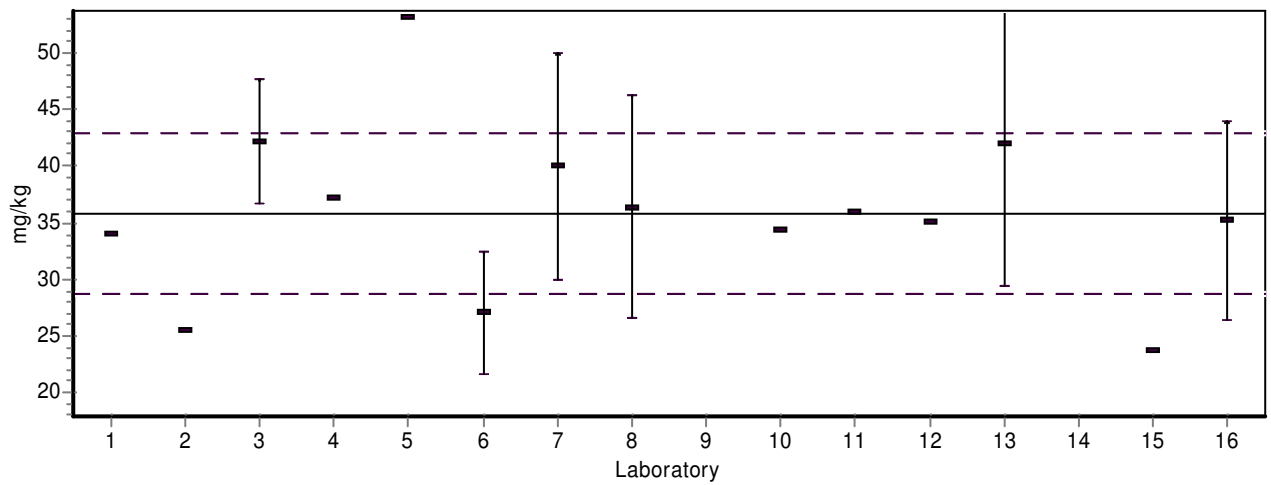


Analyytti (Analyte) **Mo**

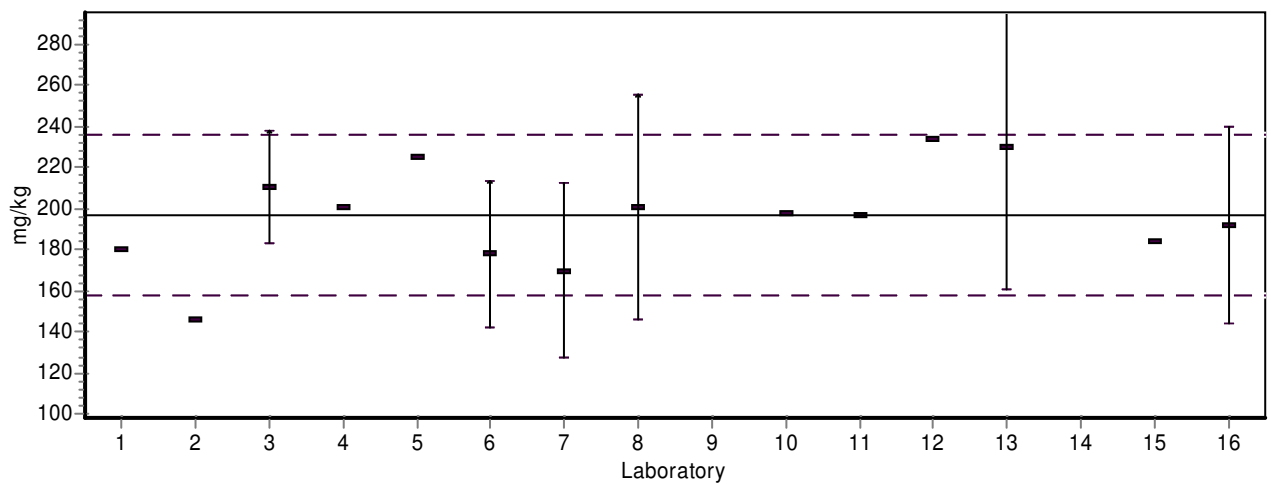
Näyte (Sample) R12

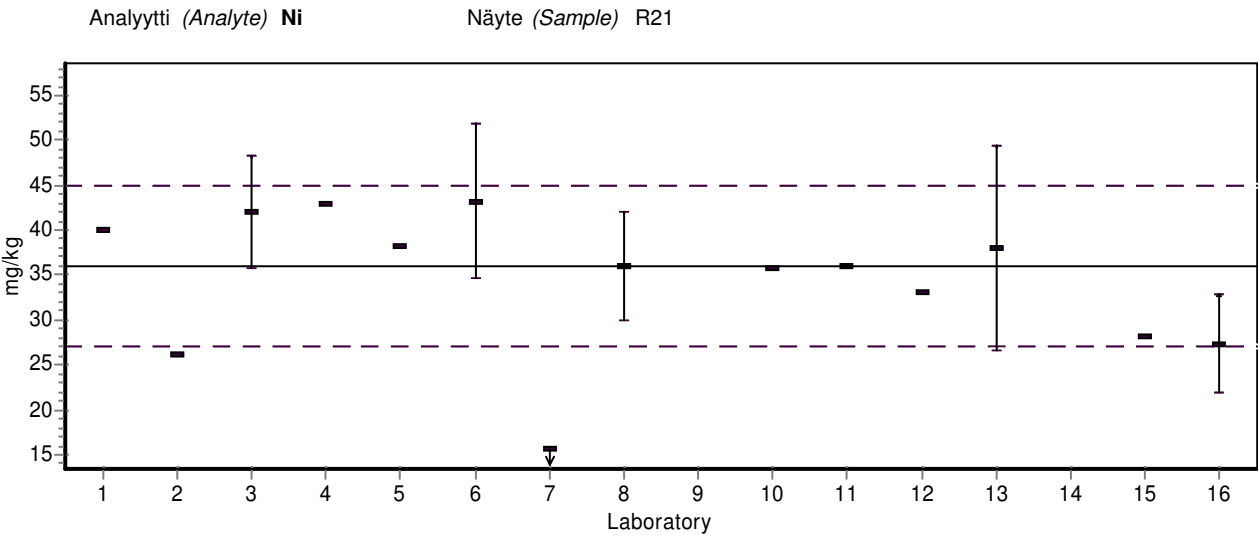
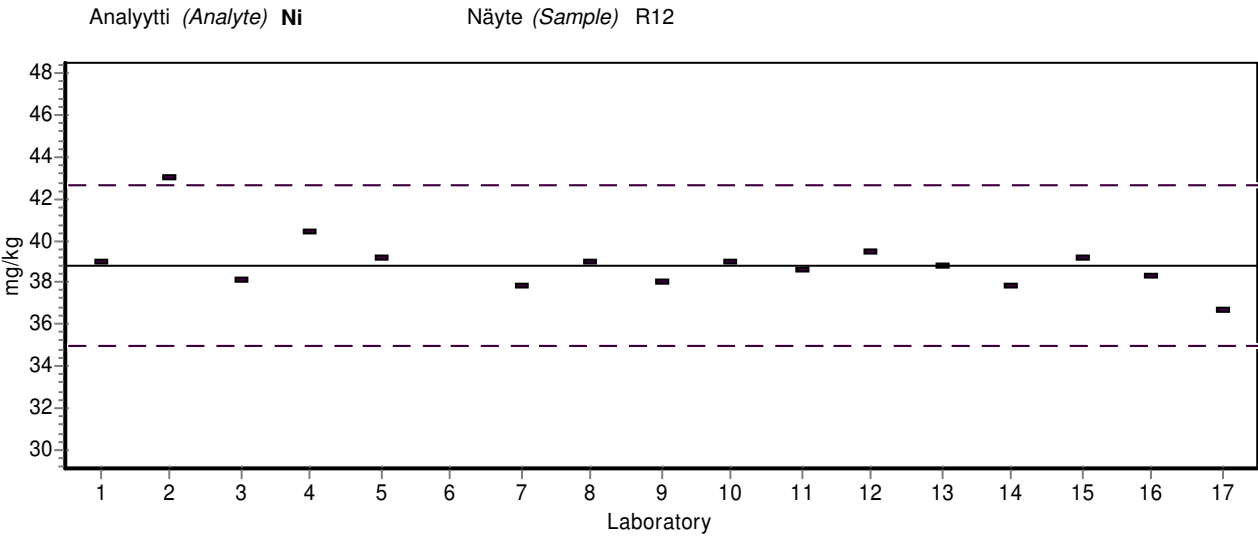
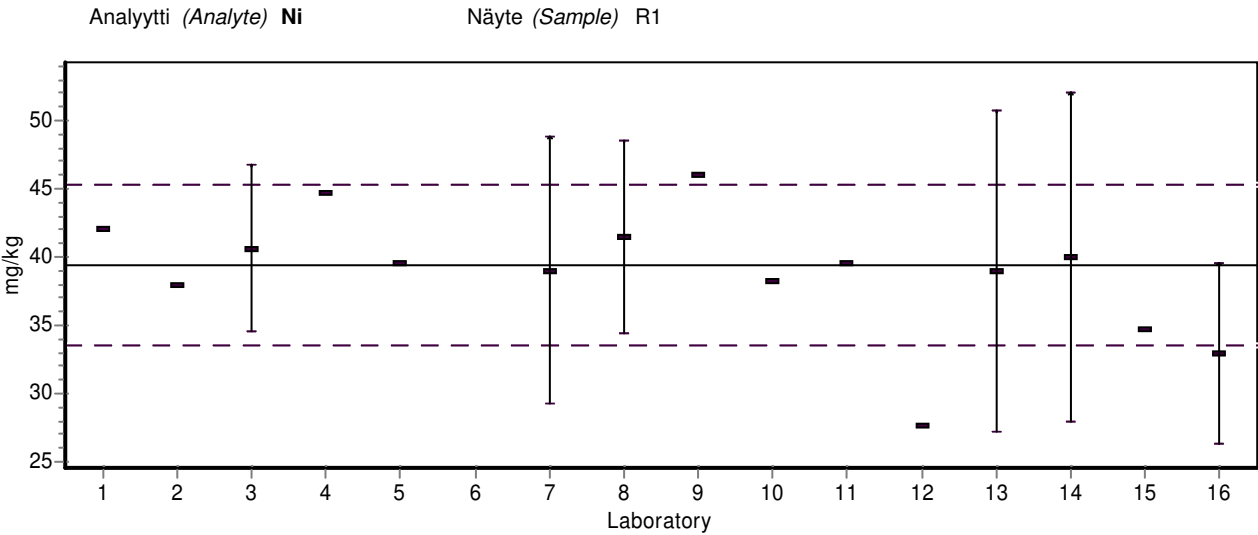
Analyytti (Analyte) **Mo**

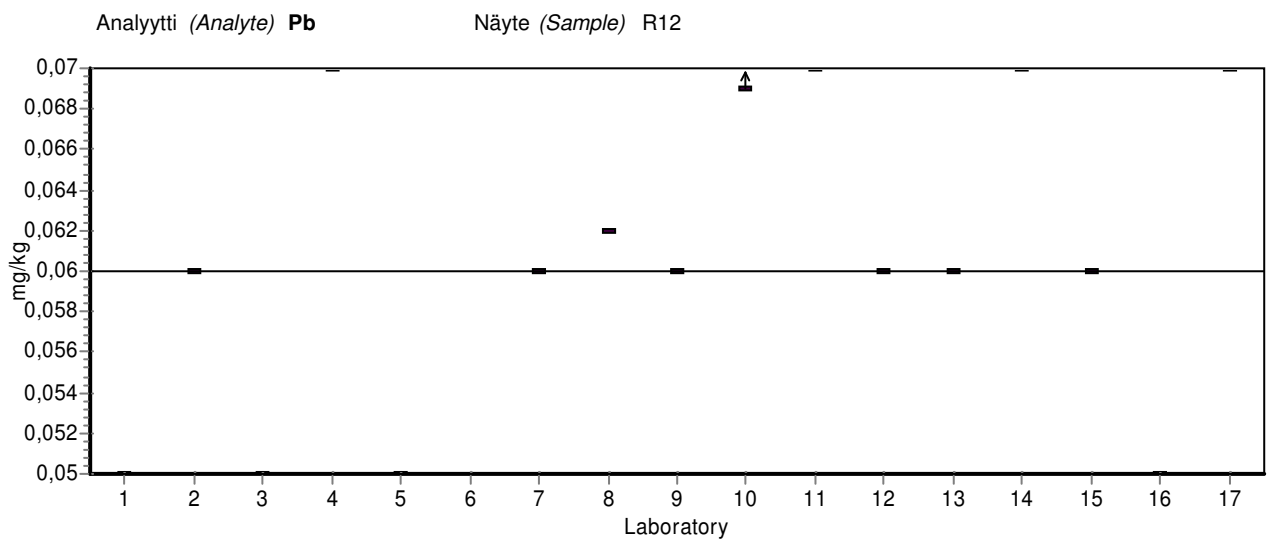
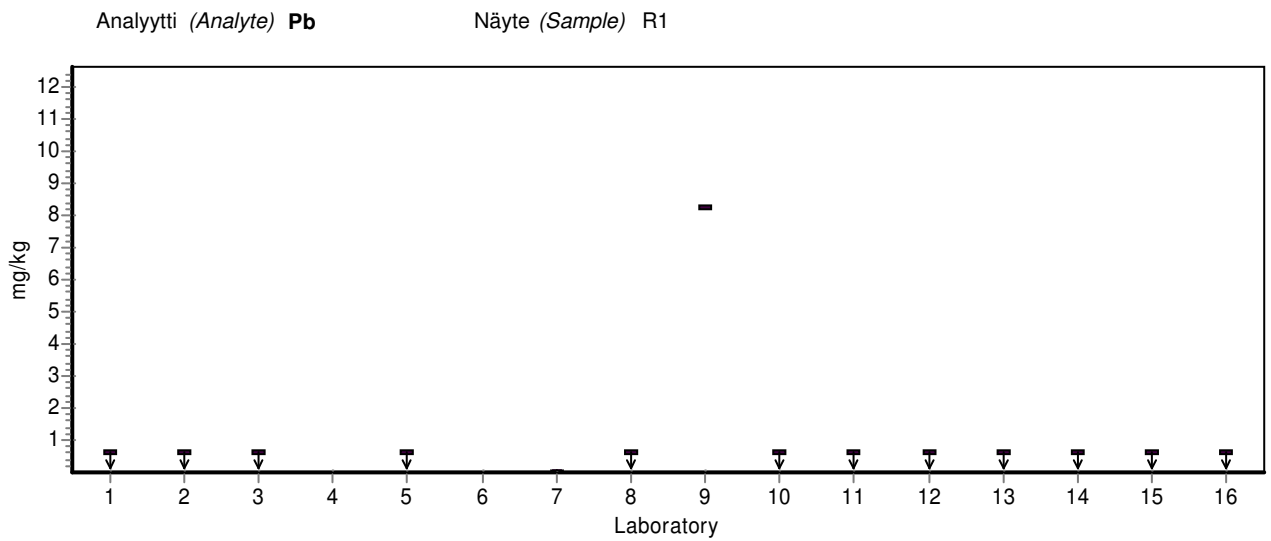
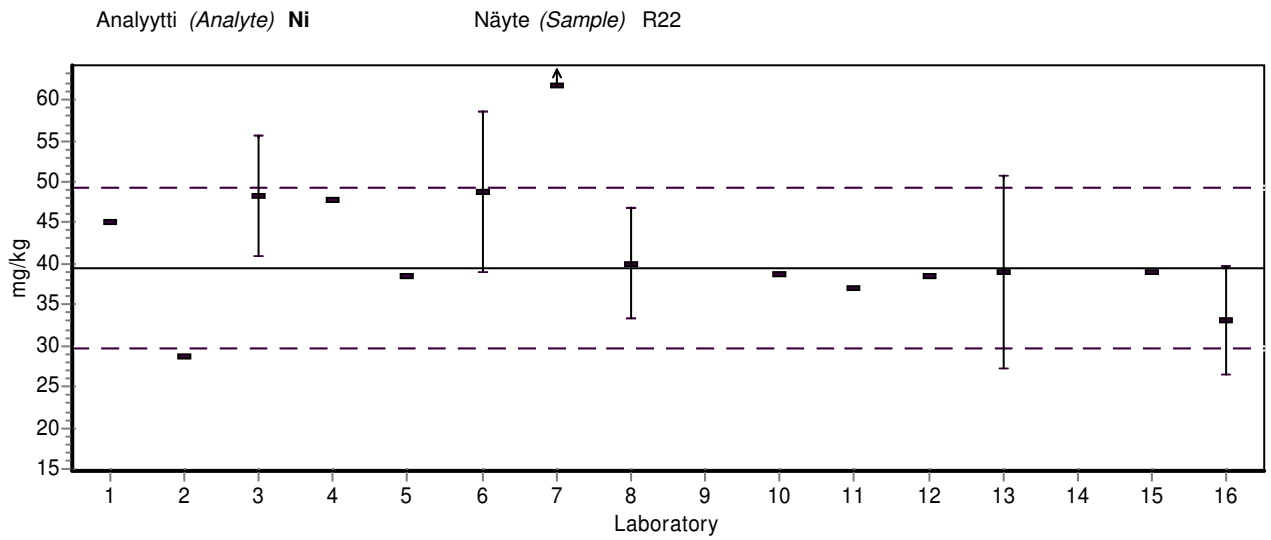
Näyte (Sample) R21

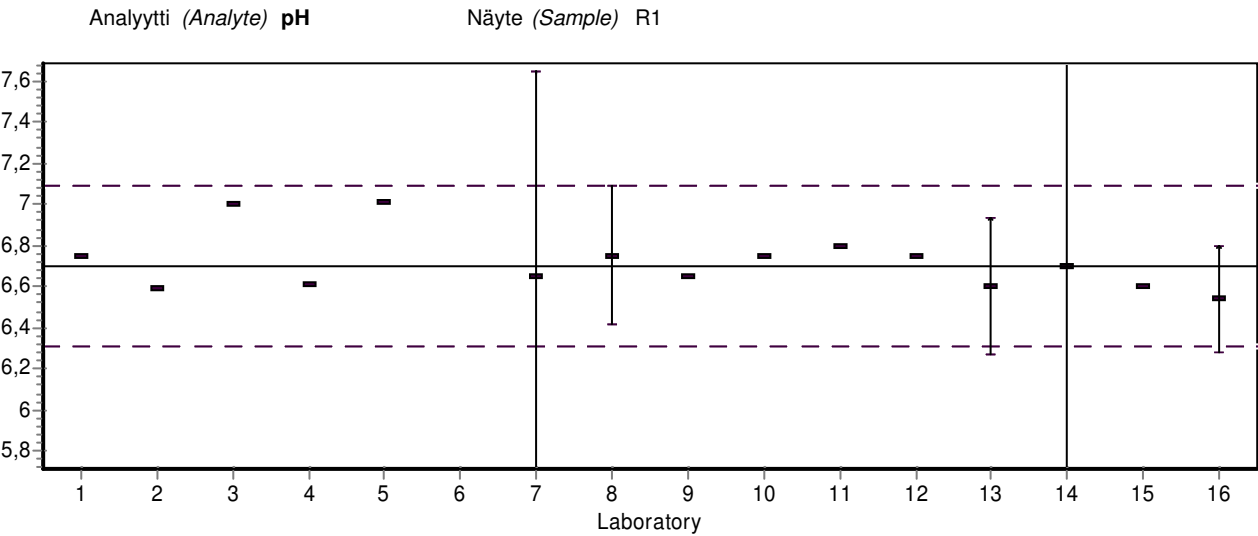
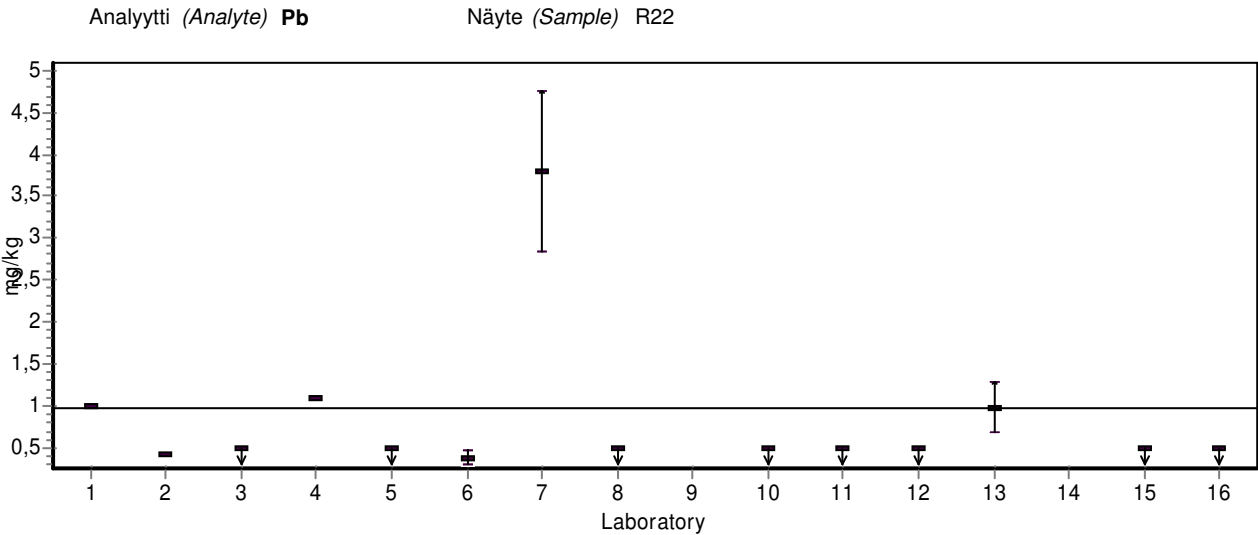
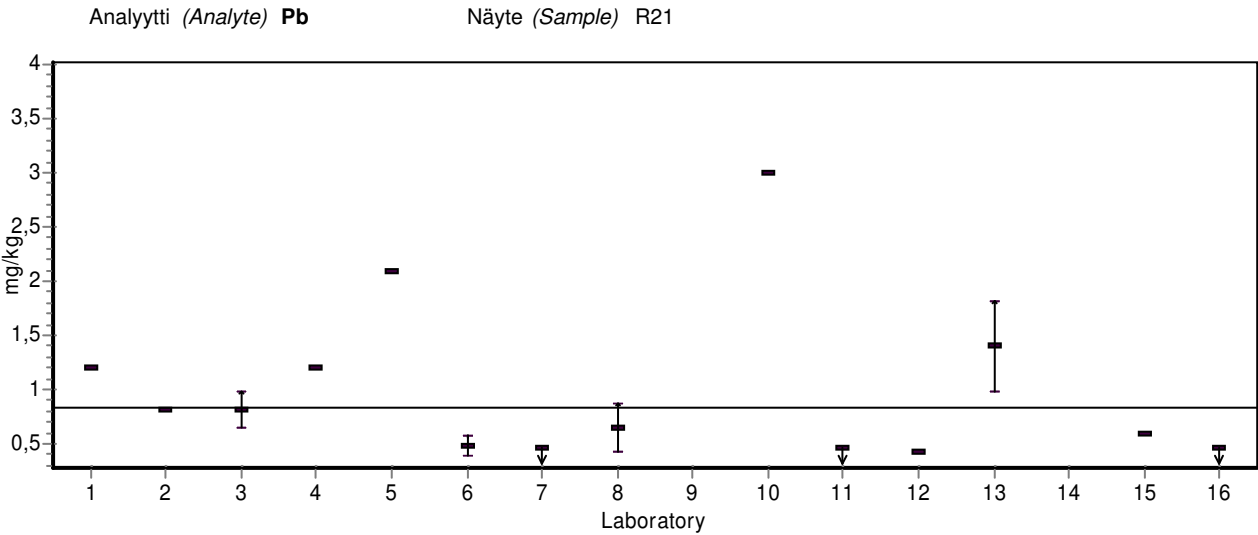
Analyytti (Analyte) **Mo**

Näyte (Sample) R22



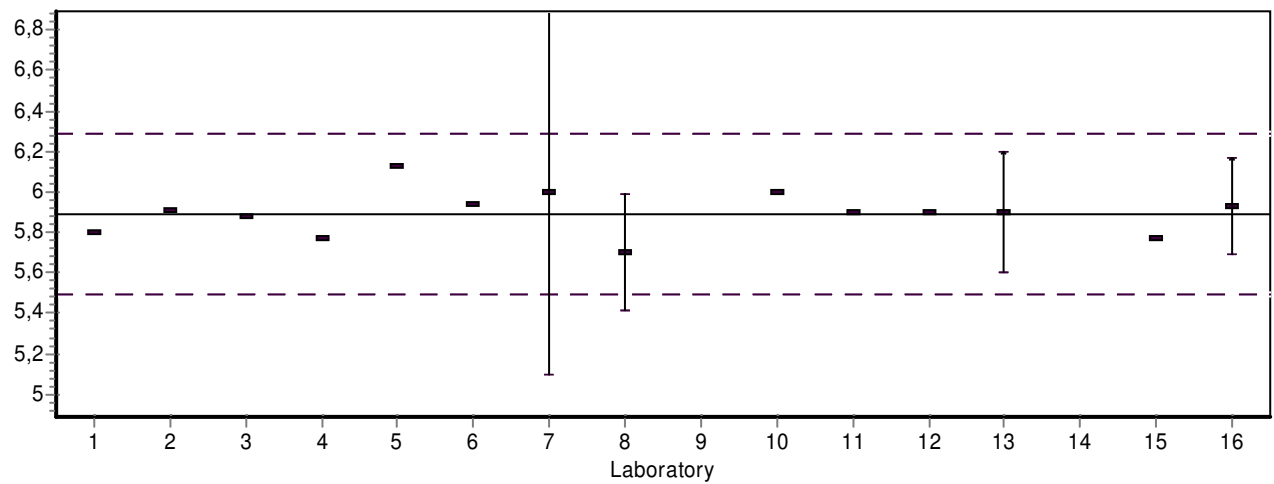






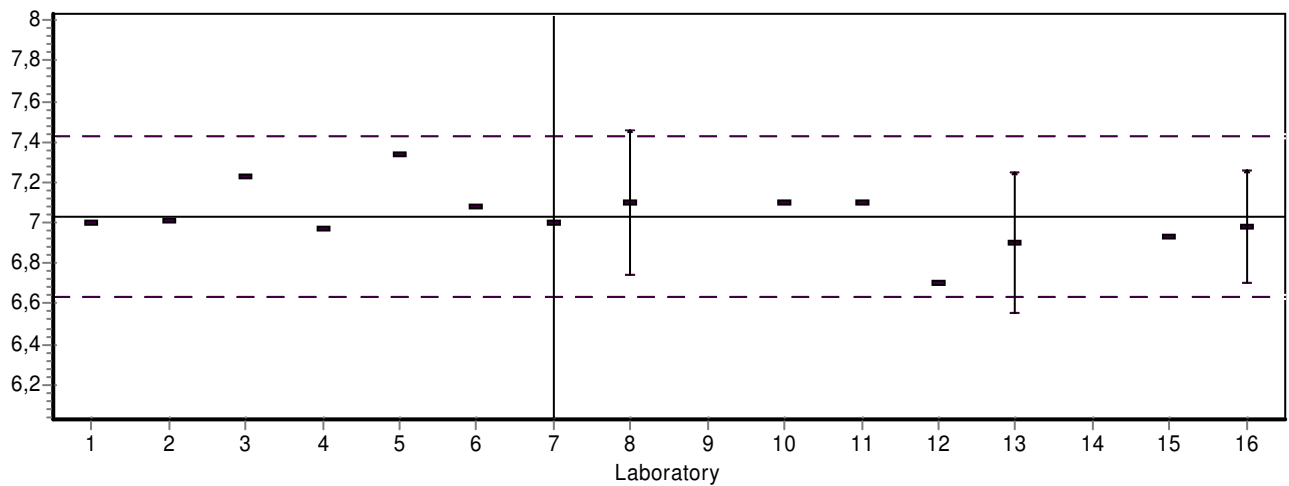
Analyytti (Analyte) pH

Näyte (Sample) R21



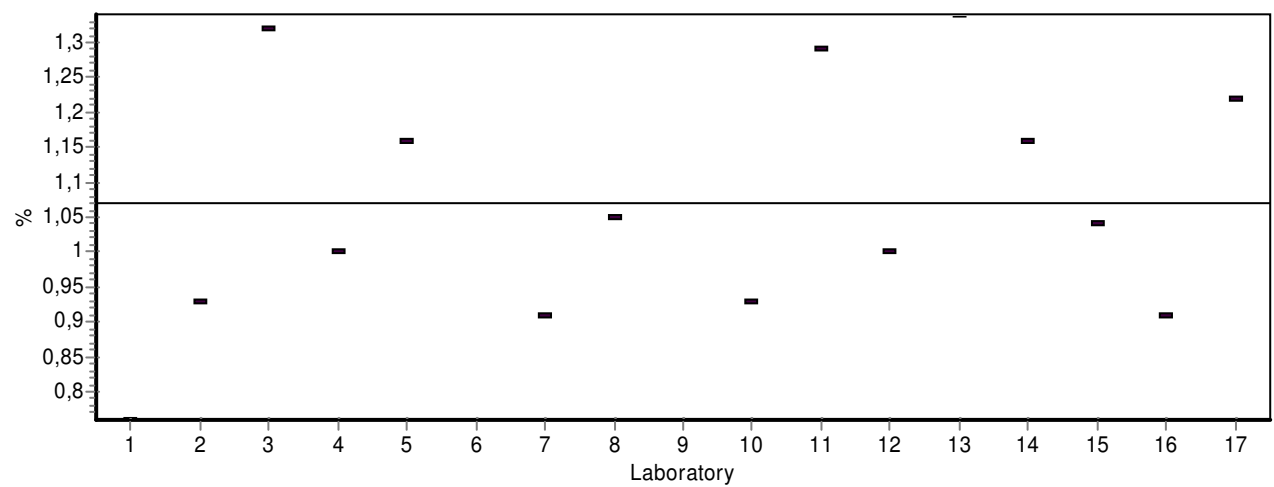
Analyytti (Analyte) pH

Näyte (Sample) R22



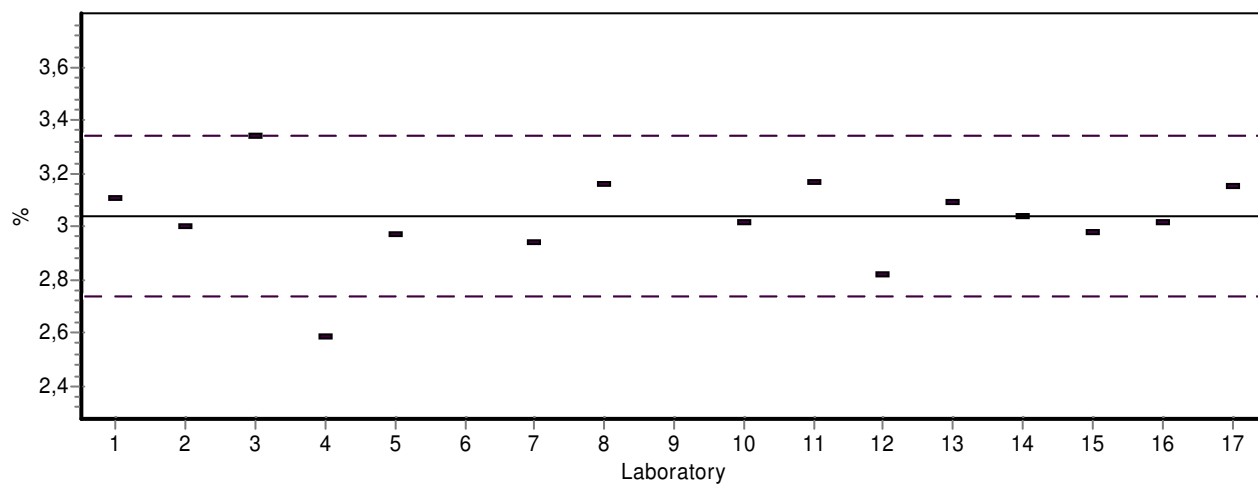
Analyytti (Analyte) RET-EC20

Näyte (Sample) R13



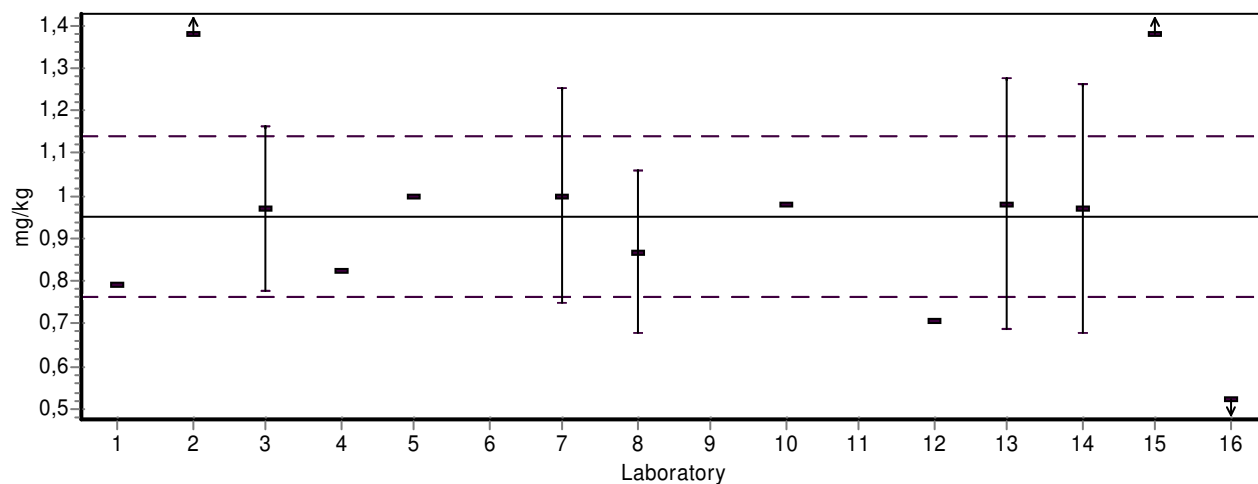
Analyytti (Analyte) **RET-EC50**

Näyte (Sample) R13



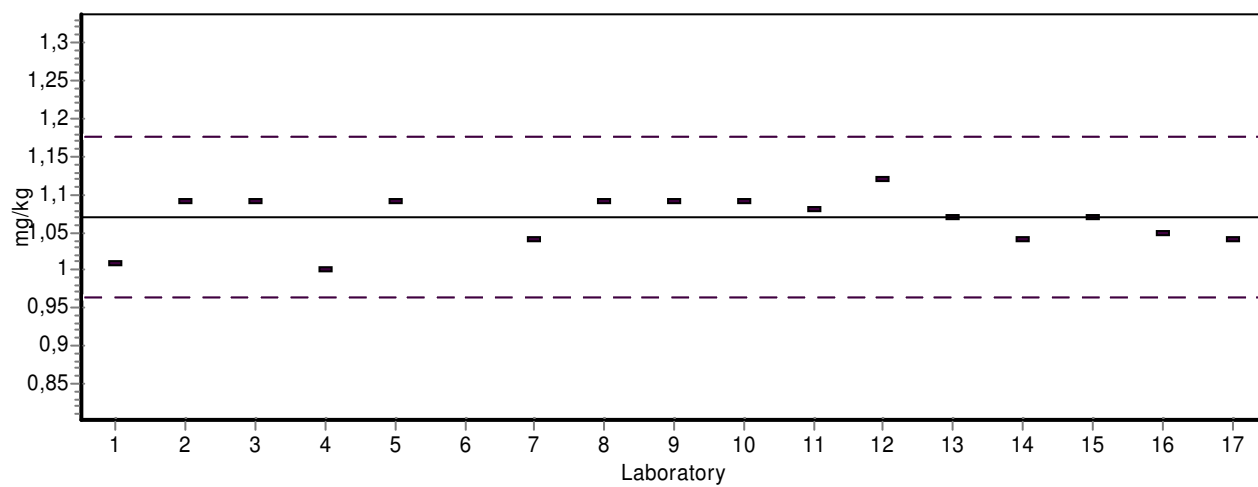
Analyytti (Analyte) **Sb**

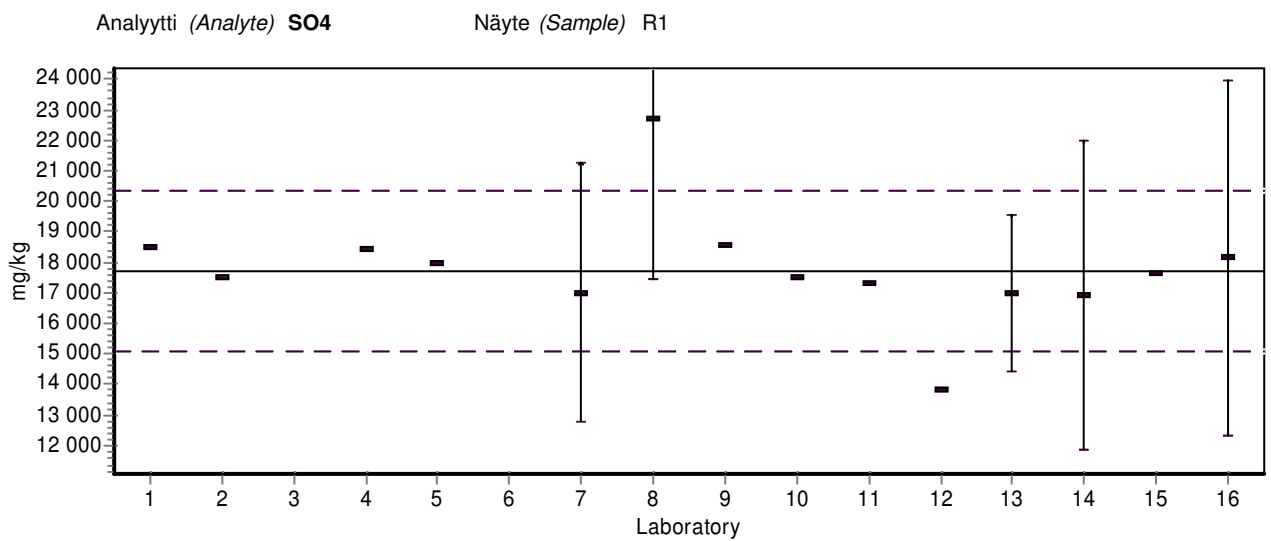
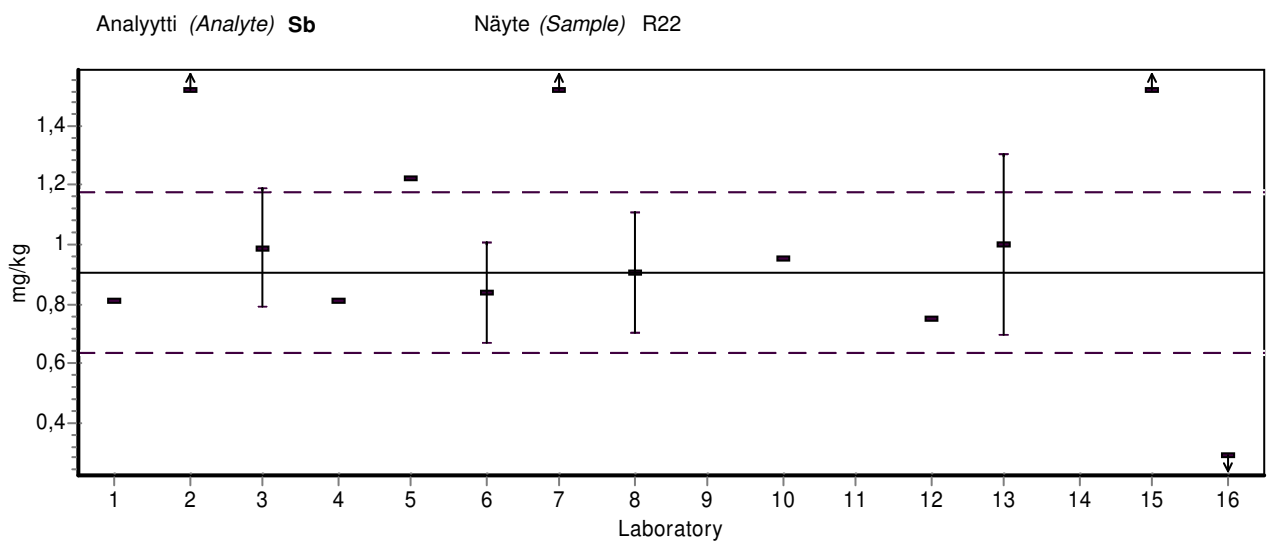
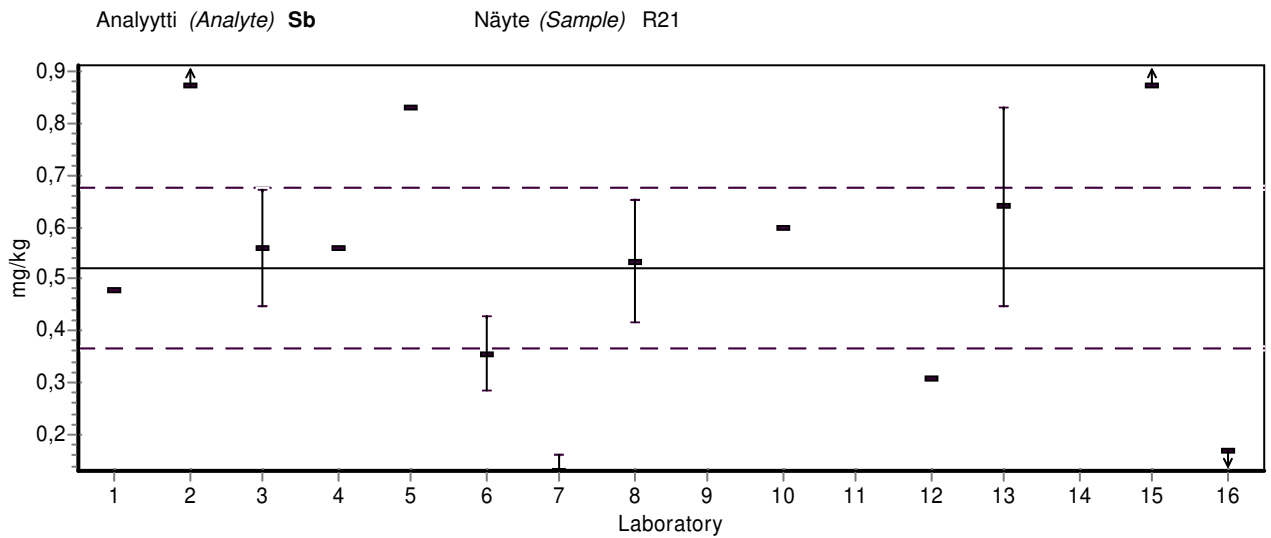
Näyte (Sample) R1

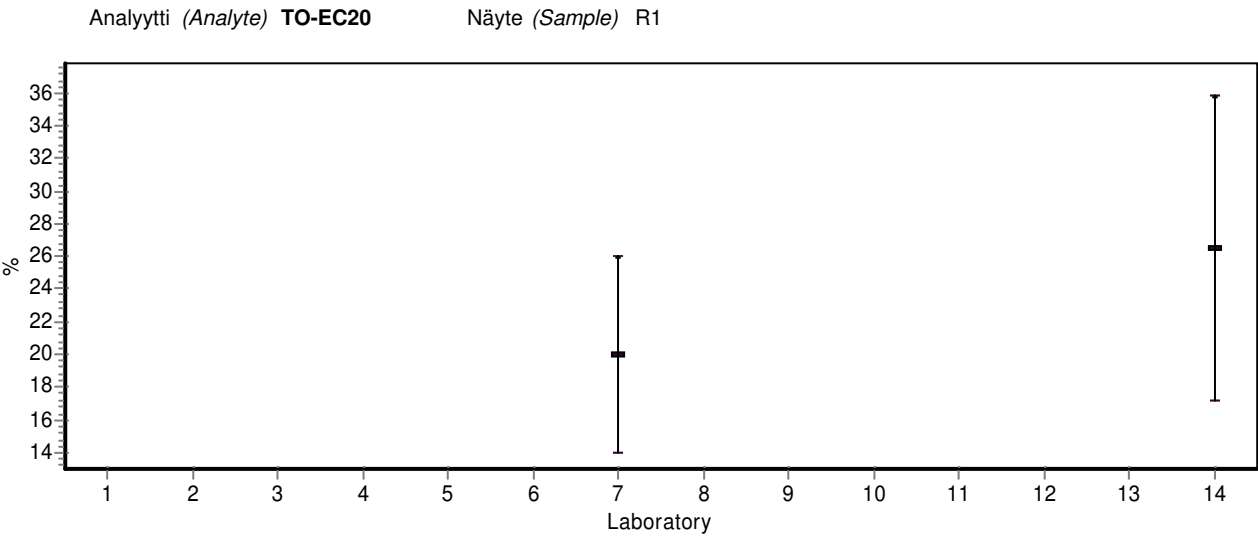
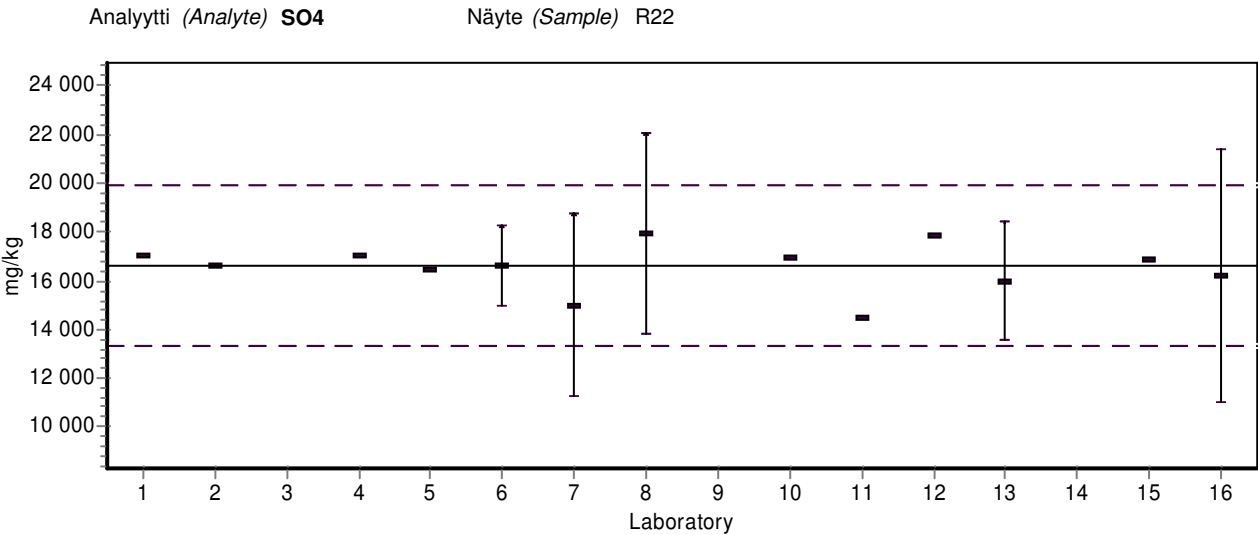
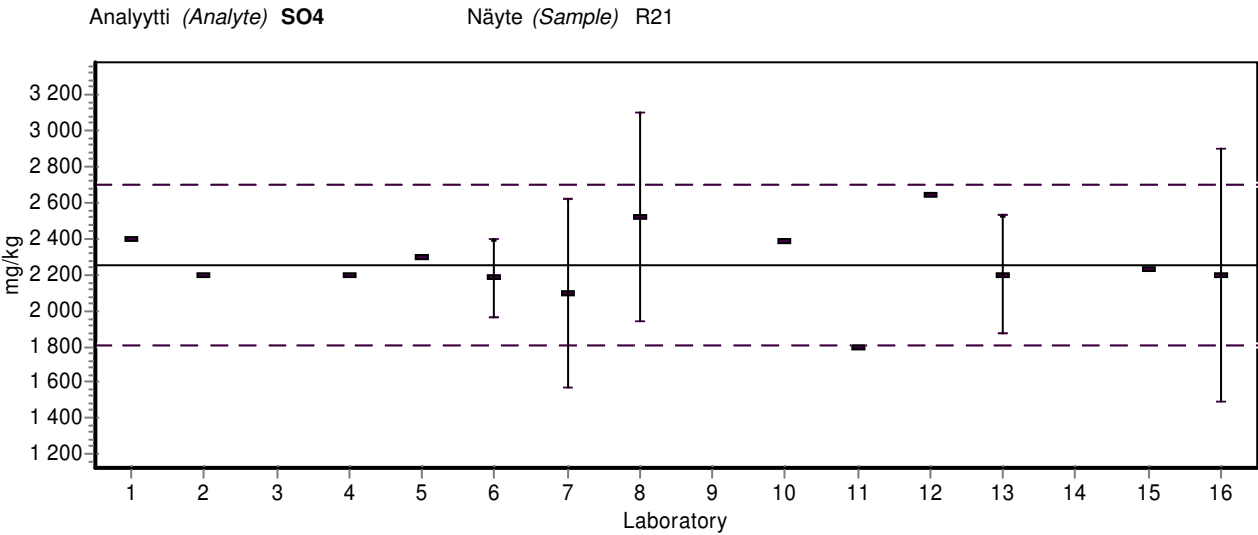


Analyytti (Analyte) **Sb**

Näyte (Sample) R12

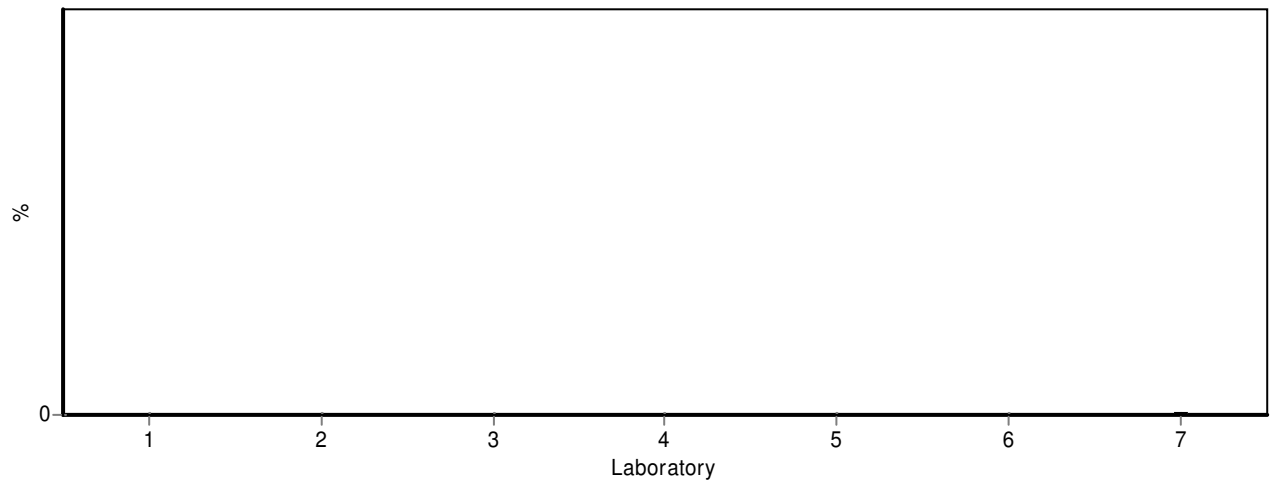




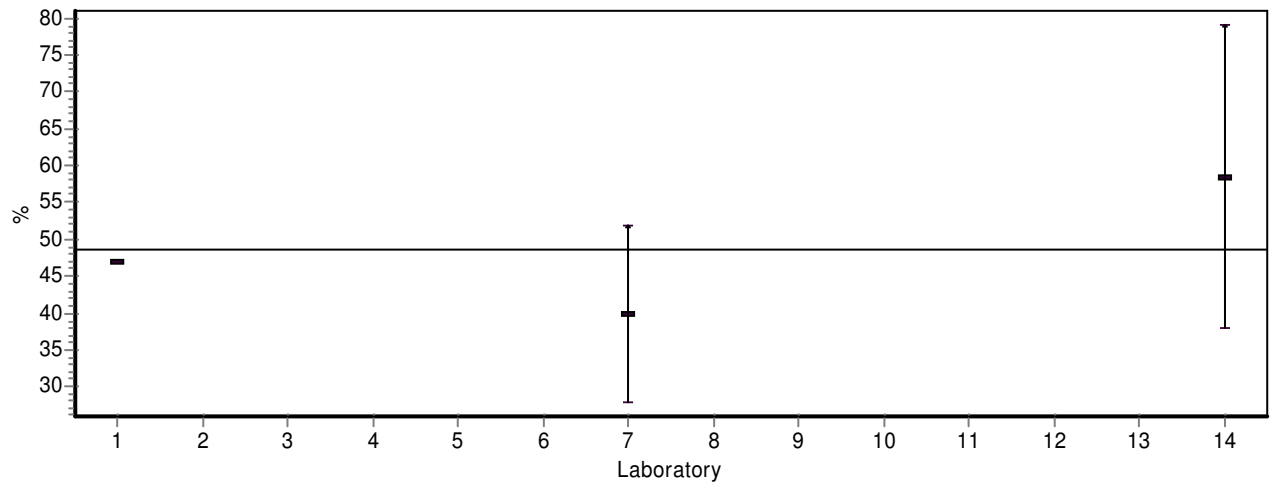


Analyytti (Analyte) **TO-EC20**

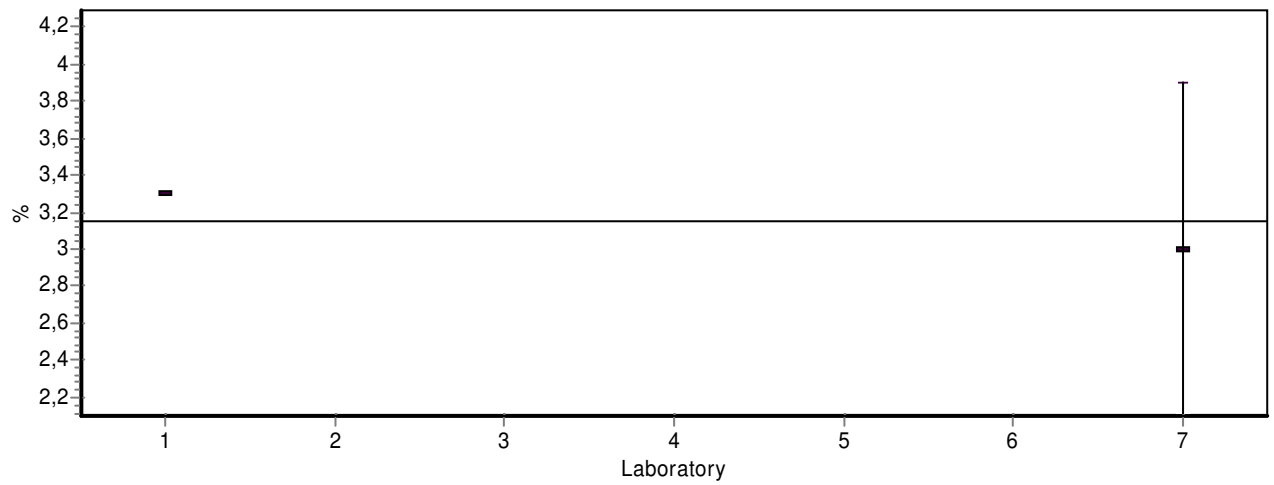
Näyte (Sample) R22

Analyytti (Analyte) **TO-EC50**

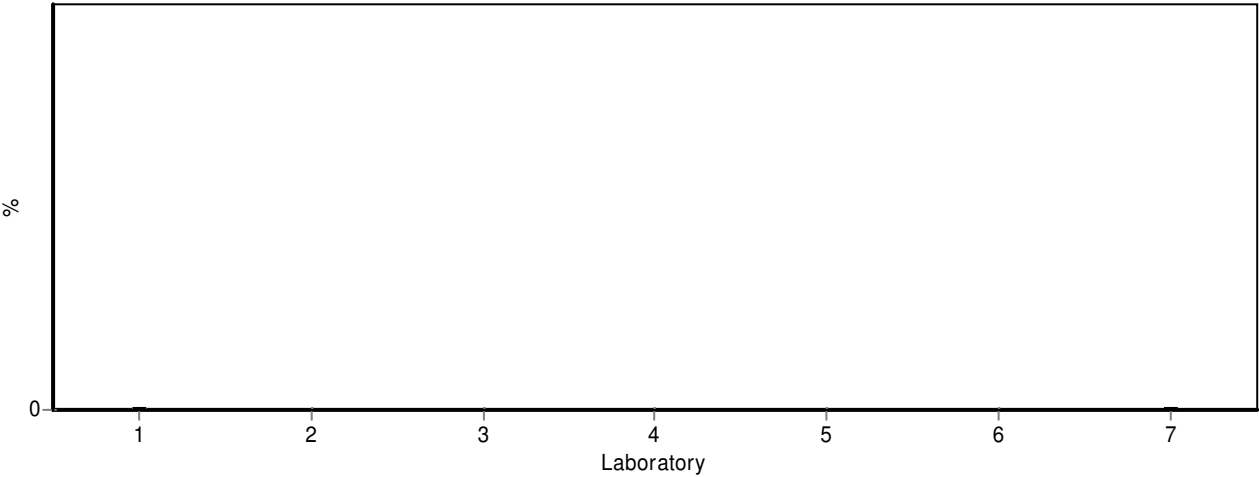
Näyte (Sample) R1

Analyytti (Analyte) **TO-EC50**

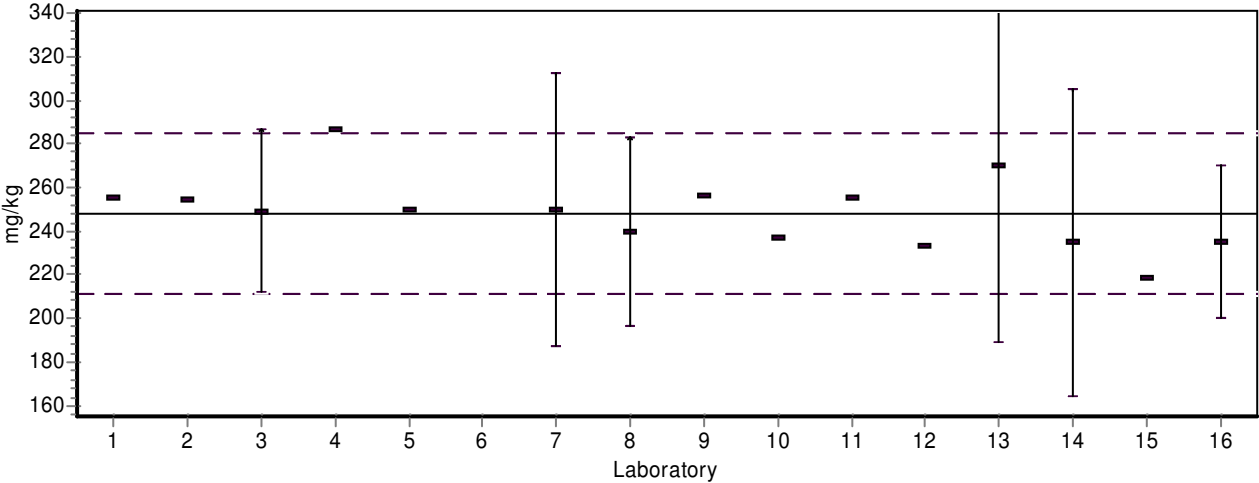
Näyte (Sample) R21



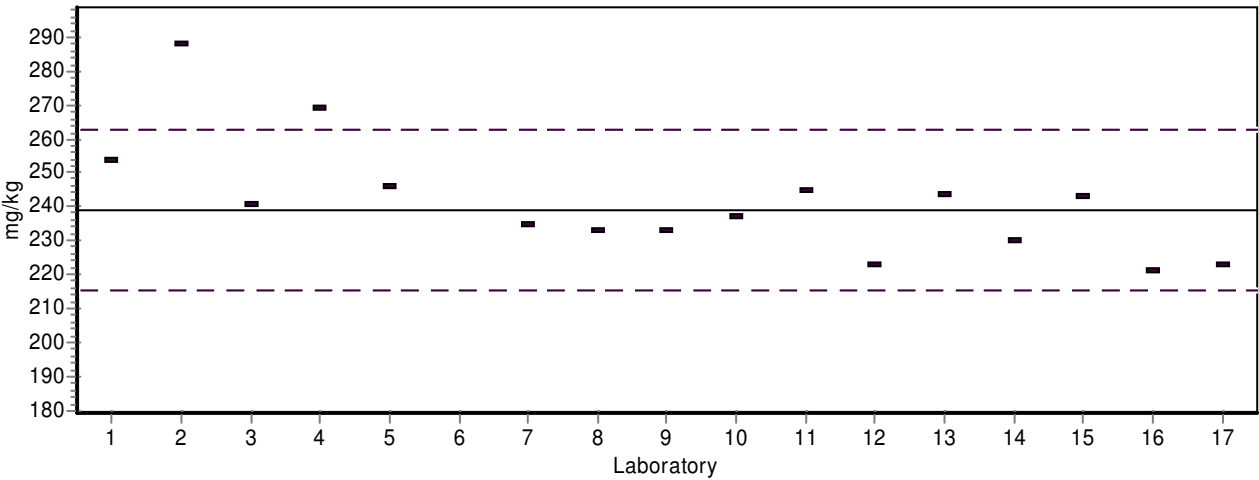
Analyytti (Analyte) **TO-EC50** Näyte (Sample) R22

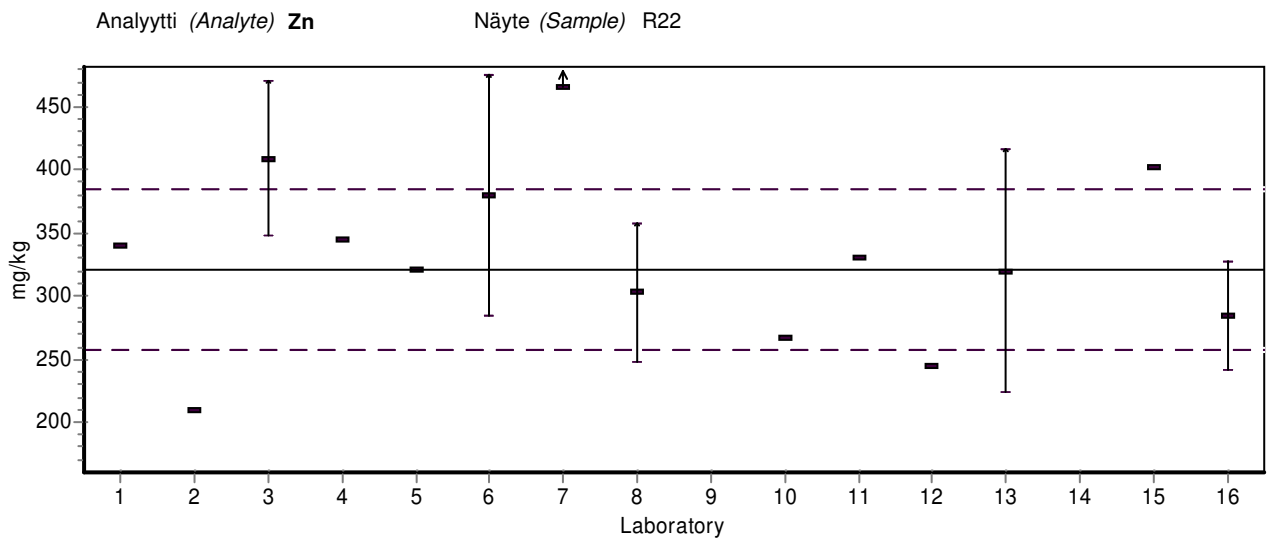
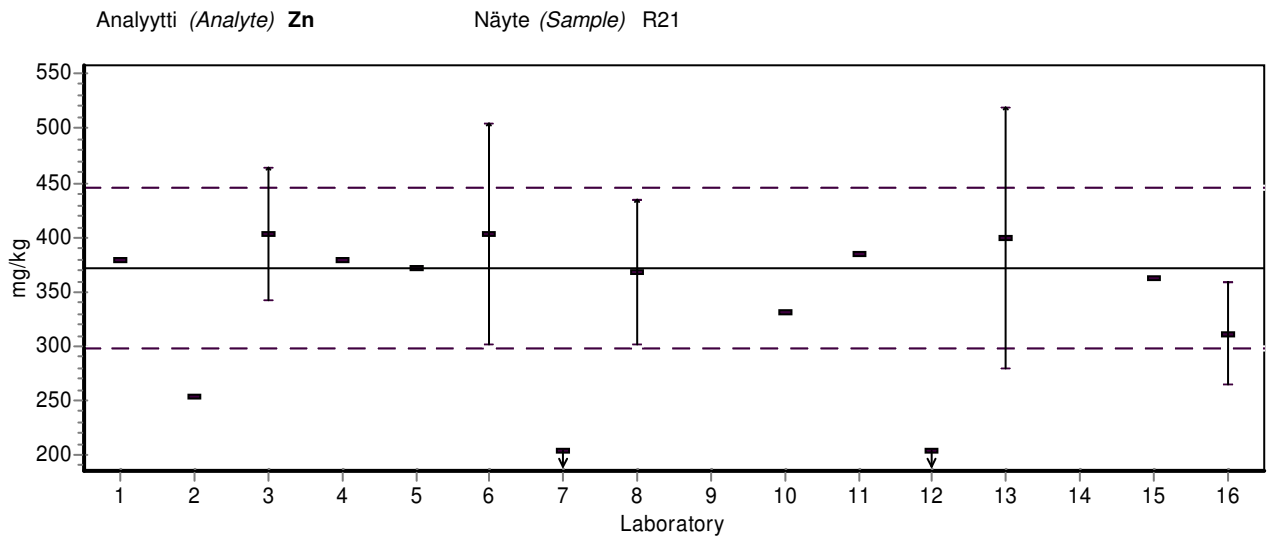


Analyytti (Analyte) **Zn** Näyte (Sample) R1



Analyytti (Analyte) **Zn** Näyte (Sample) R12





LIITE 11. YHTEENVETO z - ARVOISTA

Appendix 11. Summary of the z scores

Analyte	Sample\Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	%
As	R1	A	N	p	P	A	.	A	A	.	A	A	n	p	A	.	.	.	58
	R12	A	A	A	P	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	94
	R21	p	n	A	A	A	A	A	n	.	A	n	A	P	58
	R22	A	n	p	p	A	A	P	A	.	A	P	A	A	58
Ba	R1	A	A	A	A	A	.	A	A	.	.	A	N	A	A	A	A	.	92
	R12	A	P	A	P	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	88
	R21	A	A	A	A	p	A	n	A	.	.	A	N	p	.	A	n	.	62
	R22	A	A	A	A	A	A	P	A	.	.	A	N	A	.	A	n	.	77
Cd	R1	A	A	A	A	A	.	A	A	.	A	A	N	A	A	A	A	.	93
	R12	A	p	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	94
	R21	A	A	A	A	P	N	N	A	.	A	A	N	A	.	A	A	.	71
	R22	A	A	A	A	P	N	P	A	.	A	A	N	A	.	A	A	.	71
Cl	R1	A	p	.	A	A	.	A	A	.	A	A	p	A	N	A	A	.	77
	R21	A	A	.	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	.	A	A	.	100
	R22	A	A	.	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	.	p	A	.	92
conductivity	R1	A	P	n	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	87
	R21	A	A	N	A	N	N	A	.	.	A	A	.	A	.	A	A	.	75
	R22	P	P	N	A	N	N	n	A	.	A	A	P	A	.	n	P	.	36
Cr	R1	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	100
	R12	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	100
	R21	A	N	A	A	A	A	N	A	.	A	A	A	p	.	A	A	.	79
	R22	A	n	A	A	A	A	P	A	.	A	A	A	A	.	A	A	.	86
Cu	R1	A	A	A	A	A	.	A	A	.	A	A	N	P	A	A	A	.	86
	R12	A	P	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	n	A	88
	R21	A	n	A	A	A	A	N	A	.	A	A	A	A	.	A	n	.	79
	R22	A	n	p	A	A	A	P	A	.	A	A	n	A	.	P	A	.	64
DOC	R1	p	A	.	A	A	.	A	A	.	.	A	A	P	A	A	N	.	75
	R21	A	A	.	A	A	A	A	A	.	.	A	A	A	.	A	N	.	92
	R22	A	A	.	N	A	A	A	A	.	.	A	A	p	.	A	N	.	75
Mo	R1	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	100
	R12	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	100
	R21	A	n	A	A	P	n	A	A	.	A	A	A	A	.	N	A	.	71
	R22	A	n	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	A	A	.	93
Ni	R1	A	A	A	A	A	.	A	A	p	A	A	N	A	A	A	n	.	80
	R12	A	p	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	94
	R21	A	n	A	A	A	A	N	A	.	A	A	A	A	.	A	A	.	86
	R22	A	n	A	A	A	A	P	A	.	A	A	A	A	.	A	A	.	86
Pb	R1	
	R12	
	R21	
	R22	
pH	R1	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	100
	R21	A	A	A	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	.	A	A	.	100
	R22	A	A	A	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	.	A	A	.	100
RET-EC20	R13	
RET-EC50	R13	A	A	A	n	A	.	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	93
Sb	R1	A	P	A	A	A	.	A	A	.	A	.	n	A	A	P	.	.	75
	R12	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	100
	R21	A	P	A	A	P	n	N	A	.	A	.	n	A	.	P	.	.	50
	R22	A	P	A	A	p	A	P	A	.	A	.	A	A	.	P	.	.	67
SO4	R1	A	A	.	A	A	.	A	P	A	A	A	n	A	A	A	A	.	86
	R21	A	A	.	A	A	A	A	A	.	A	n	A	A	.	A	A	.	92
	R22	A	A	.	A	A	A	A	A	.	A	A	A	A	.	A	A	.	100
TO-EC20	R1	
	R22	
TO-EC50	R1	
	R21	
	R22	
Zn	R1	A	A	A	p	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	.	93
	R12	A	P	A	p	A	.	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	88
	R21	A	N	A	A	A	A	N	A	.	A	A	N	A	.	A	A	.	79
	R22	A	N	p	A	A	A	P	A	.	A	A	n	A	.	p	A	.	64
% Accredited		94	54	84	85	85	79	69	96	94	100	94	67	87	96	84	80	100	
		yes					yes	yes				yes	yes						

A - accepted ($-2 \leq Z \leq 2$), p - questionable ($2 < Z \leq 3$), n - questionable ($-3 \leq Z < -2$), P - non-accepted ($Z > 3$), N - non-accepted ($Z < -3$),

%* - percentage of accepted results

Totally accepted, % In all: 83 In accredited: 79 In non-accredited: 86

Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)	Julkaisu-aika Kesäkuu 2007
Tekijä(t)	Irma Mäkinen, Kati Vaajasaari, Anneli Joutti, Kirsti Kalevi, Olli Järvinen, Timo Sara-Aho, Maija Laurikkala, Eija Schultz, Keijo Tervonen ja Markku Ilmakunnas	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen vertailu 9/2006 (liukoisuus- ja myrkyllisyystestit jätteiden kaatopaikkakelpoisuuden arvioimisessa)	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on myös saatavana internetissä: www.ymparisto.fi/julkaisut	
Tiivistelmä	<p>SYKE järjesti ensimmäisen kerran vertailun jätteen kaatopaikkakelpoisuuden arvioimiseen käytettävistä liukoisuus- ja myrkyllisyystesteistä syksyllä 2006. Vertailuun osallistui yhteensä 17 laboratoriota.</p> <p>Testausnäytteeksi valittiin pääasiassa epäorgaanisia yhdisteitä sisältävä jätteenpoltosta syntyvä tuhka, mikä sisälsi myös savukaasunpuhdistuksesta syntyviä pölyjä.</p> <p>Vertailussa liukoisuustestimenetelminä olivat 1-vaiheinen ravistelutesti ja 2-vaiheinen ravistelutesti. Ravistelutestiuutteista määritettiin metallit (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb ja Zn) sekä kloridi (Cl), sulfaatti (SO₄), liuennut orgaaninen kokonaishiili (DOC), pH ja sähkönjohtavuus. Osallistujilla oli mahdollisuus määrittää utteista myös myrkyllisyys. Lisäksi 1-vaiheisen testin utteista SYKEssä tehtiin metallit ja myrkyllisyys RET-testillä (<i>Reverse ElectronTransport</i>).</p> <p>Laboratorioiden pätevyyden arviointi tehtiin z-arvon avulla (<i>z score</i>). Tässä vertailussa tulosaineistossa oli tyydyttäviä tuloksia 83 %, kun vertailuarvosta (<i>the assigned value</i>) sallittiin 10 % – 35 % poikkeama 95 % merkitsevyystasolla.</p> <p>Hienoaaines ja korkea kloridipitoisuus saattoivat aiheuttaa häiriöitä myös utteiden analysointivaiheessa. Tästä syystä näyte oli kohtalaisen vaikea testattava. Näin ollen tyydyttävien tulosten määrää voidaan pitää hyvänä.</p>	
Asiasanat	Liukoisuustesti, ravistelutesti, myrkyllisyystesti, jätteen karakterisointi, kaatopaikkakelpoisuus, ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailukoe	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 15/2007	
Julkaisun teema		
Projektihankkeen nimi ja projektinumero		
Rahoittaja/toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1796-1718 (pain.) 1796-1726 (verkkoi)	ISBN 978-952-11-2683-3 (nid.) 978-952-11-2684-0 (PDF)
	Sivuja 81	Kieli suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta
Julkaisun myynti/jakaja	Suomen ympäristökeskus, Asiakaspalvelu E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Puh. 020 490 123 Telefax 020 490 2190	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2007	
Muut tiedot		

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date June 2007
Author(s)	Irma Mäkinen, Kati Vaajasaari, Anneli Joutti, Kirsti Kalevi, Olli Järvinen, Timo Sara-Aho, Maija Laurikkala, Eija Schultz, Keijo Tervonen and Markku Ilmakunnas	
Title of publication	Interlaboratory comparison 9/2006 (Leaching and ecotoxicity testing of a solid waste – the one stage and the two stage batch leaching test)	
Parts of publication/ other project publications	The publication is available on the internet: www.ymparisto.fi/julkaisut	
Abstract	<p>In autumn 2006 the Finnish Environment Institute (SYKE) carried out the first time the interlaboratory comparison for leaching and ecotoxicity testing of a solid waste: the one stage and the two stage batch leaching tests. In total, 17 laboratories participated in the interlaboratory comparison. The used test material sample was ash from waste combustion collected in a hazardous waste treatment plant. The material contained mainly inorganic compounds.</p> <p>The interlaboratory comparison was performed as the one stage batch leaching test and the two stage batch leaching test. From the eluates the metals (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se and Zn) and Cl, SO₄, DOC, F, pH and conductivity were asked to be determined. Further the the organizing laboratory determined ecotoxicity using the RET test (<i>Reverse Electron Transport</i>) from the eluate of the one stage batch leaching test. Some participants determined also ecotoxicity using the luminescence bacteria test.</p> <p>The evaluation of the laboratory performance was carried out using z score. In this interlaboratory comparison 83 % of the results were satisfactory, when the total target deviation varied from 10 % to 35 % at the 95 % confidence interval.</p> <p>In this interlaboratory comparison the test material was difficult to treat, because it was fine-ground and it contained a high amount of chloride. Consequently the results of the interlaboratory comparison can be regarded good.</p>	
Keywords	leaching test, batch leaching test, characterization of waste, waste landfill acceptance criteria, ecotoxicity test, environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons	
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 15/2007	
Theme of publication		
Project name and number, if any		
Financier/ commissioner		
Project organization		
	ISSN 1796-1718 (print) 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-2683-3 (pbk.) 978-952-11-2684-0 (PDF)
	No. of pages 81	Language Finnish
	Restrictions Public	Price
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Tel. 020 490 123, Telefax 020 490 2190	
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FIN-00251 Helsinki, Finland	
Printing place and year	Edita Prima Ltd, Helsinki 2007	
Other information		

Presentationssblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)	Datum juni 2007
Författare	Irma Mäkinen, Kati Vaajasaari, Anneli Joutti, Kirsti Kalevi, Olli Järvinen, Timo Sara-Aho, Maija Laurikkala, Eija Schultz, Keijo Tervonen och Markku Ilmakunnas	
Publikationens titel	Provningssjämförelse 9/2006 (laktest och toxicitet test för klassificering av avfall till deponi)	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publicationen finns tillgänglig på internet: www.ymparisto.fi/julkaisut	
Sammandrag	<p>Under hösten 2006 genomförde Finlands Miljöcentral en provningssjämförelse, som omfattade bestämningen av utlagning and toxicitet ur avfall. I provningssjämförelsen deltog 17 laboratorier.</p> <p>Provet var aska, som hade blivit vid bränning ur ett avfall och den innehöll huvudsakligen organiska föreningar.</p> <p>Labratorierna använde ett steg och två steg skaktestet vid provningssjämförelsen. Från ekstrakter bestämdes metaller (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se och Zn), Cl, SO₄, DOC, F och pH-värdet. Också några laboratorier bestämde toxicitet från exkstraten av ett steg test</p> <p>Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I provningssjämförelsen var 83 % av alla resultaten tillfredsställande, när 10–35 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades på 95 % konfidens interval.</p> <p>Provet var finfördelat och det innehöll högra halt av klorid. Därför provet var ganska svårt att testa. Följaktligen andelen av tillfredsställande resultaten var god.</p>	
Nyckelord	laktest, toxicitet test, katrakterisering av utfall, klassificering av avfall till deponi provningssjämförelse, miljölaboratorier	
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 15/2006	
Publikationens tema		
Projektets namn och nummer		
Finansiär/ uppdraagsgivare		
Organisationer i projektgruppen		
	ISSN	ISBN
	1796-1718 (print)	978-952-11-2683-3 (hft.)
	1796-1726 (online)	978-952-11-2684-0 (PDF)
	Sidantal	Språk
	81	Finska
	Offentlighet	Pris
	Offentlig	
Beställningar/ distribution	Finlands miljöcentral, Informationstjänsten neuvonta.syke@ymparisto.fi Tfn 020 490 123 Fax 020 490 2190	
Förläggare	Finlands miljöcentral, PB 140, 00250 Helsingfors	
Tryckeri/ tryckningsort och –år	Helsingfors 2007	
Övriga uppgifter		



ISBN 952-11-11-2683-3 (nid.)

ISBN 952-11-2684-0 (PDF)

ISSN 1796-1718 (pain.)

ISSN 1796-1726 (verkkok.)